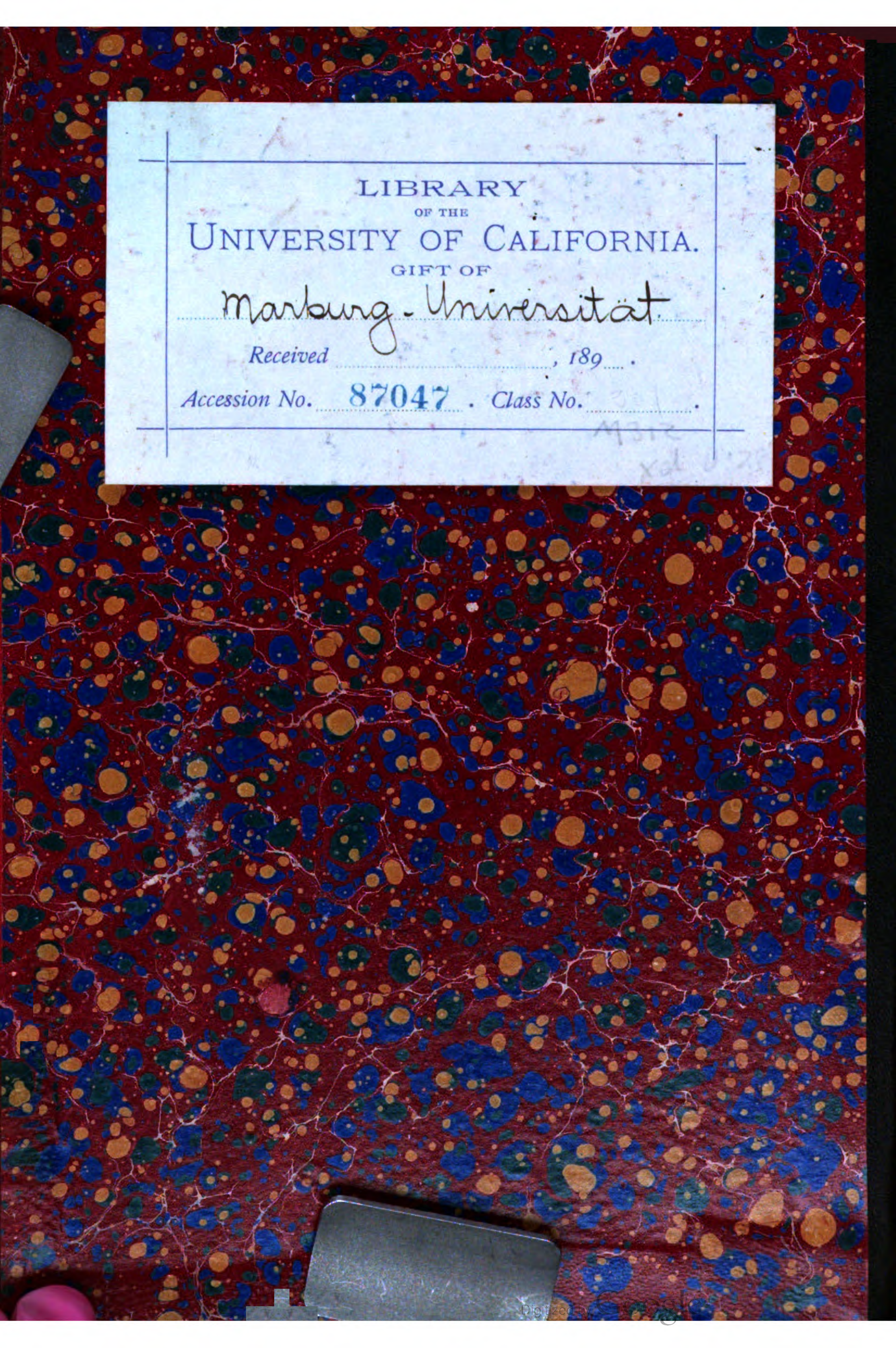
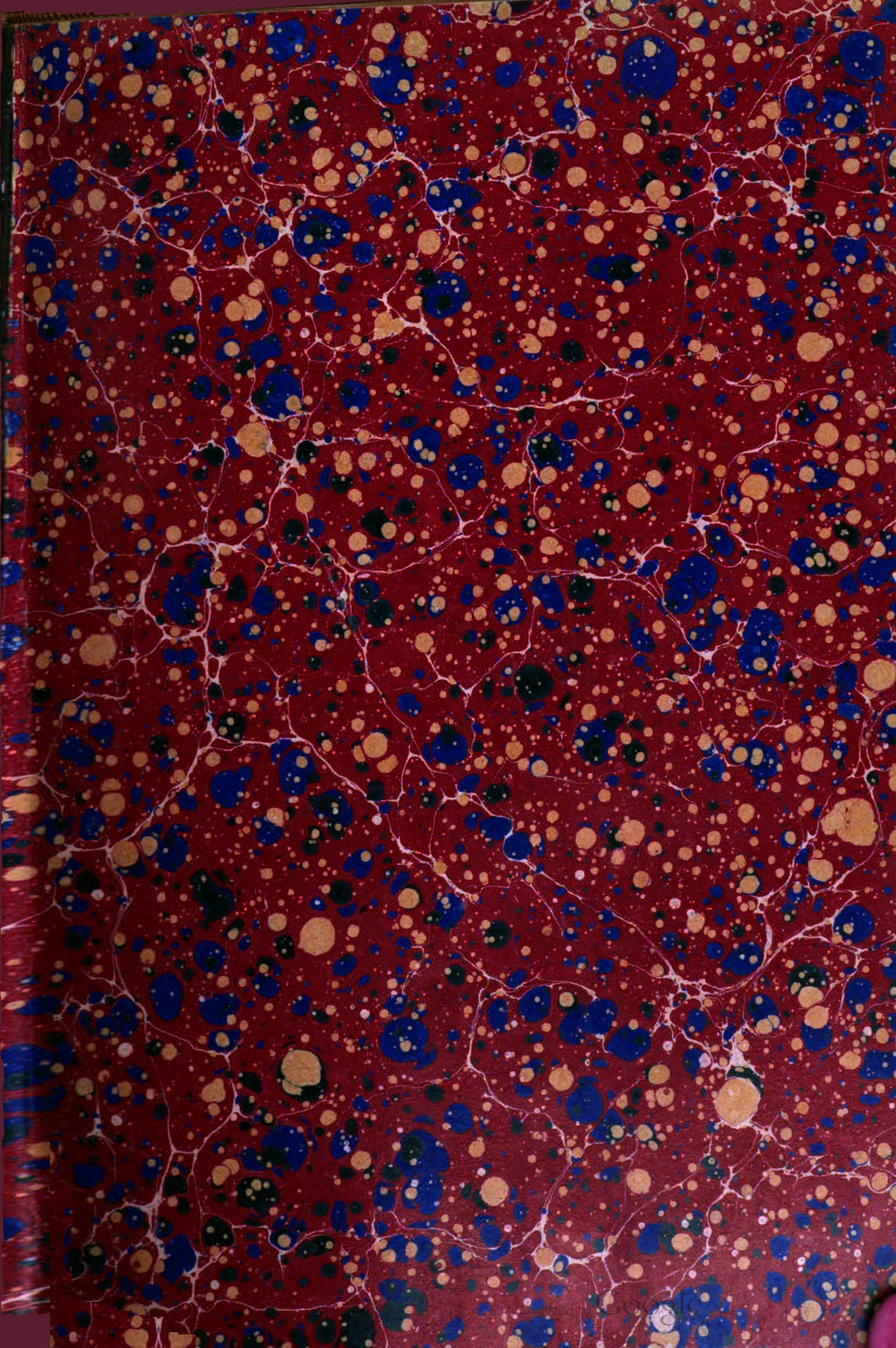

UC-NRLF
B 2 868 681


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Marburg - Universität
Received , 189 .
Accession No. 87047 . Class No.



Krystallographische Untersuchung

einiger

Alkaloidsalze und Ammoniumderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Georg Stange

aus Lingen in Hannover.

Marburg 1894.

Von der Facultät als Dissertation angenommen
am 8. Januar 1894.

Lebenslauf.

Ich, Georg Ludwig Heinrich Stange, Sohn des Königlichen Rentmeisters Carl Stange und dessen Ehefrau Henriette Stange geb. Redeker, wurde am 26. September 1865 zu Lingen in Hannover geboren.

Nachdem ich von meinem sechsten bis zu meinem elften Lebensjahre durch Privatunterricht vorgebildet war, gehörte ich von Ostern 1876 ab dem Realprogymnasium zu Hameln an. Bei meiner Versetzung nach Untersecunda vertauschte ich dasselbe Ostern 1881 mit dem Realgymnasium zu Quakenbrück, wo ich Ostern 1885 die Reifeprüfung bestand. Seitdem studirte ich in Leipzig, Kiel und Göttingen Mathematik und Naturwissenschaften und liess mich Ostern 1892 in Marburg immatriculiren, nachdem meine Studien vorher zweimal durch Krankheit unterbrochen worden waren. In Marburg hörte ich Vorlesungen der Herren Prof. Bauer, Dr. Brauns, Prof. Cohen, Prof. Feussner, Prof. Korschelt, Prof. Köster, Geh. Rat Melde, Prof. Meyer, Prof. Schmidt. Praktisch gearbeitet habe ich in den betreffenden Universitätsinstituten unter Leitung der Herren Prof. Bauer, Prof. Feussner, Geh. Rat Melde, Prof. E. Schmidt. Allen meinen verehrten Lehrern, besonders den letztgenannten Herren, welche jederzeit mit Wohlwollen und Interesse meine Studien geleitet und gefördert haben, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

Diese Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Universität Marburg unter der gütigen Leitung des Herrn Professor Bauer ausgeführt. Ihm, meinem verehrten Lehrer, sage ich an dieser Stelle Dank für vielfache Belehrung und Anregung, sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse.

Auch Herrn Professor Brauns bin ich für manchen freundlichen Rath zu Dank verpflichtet.

Krystallographische Untersuchung einiger Alkaloidsalze und Ammoniumderivate.

Von

Georg Stange in Marburg in Hessen.

Mit 1 Tafel.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit einer Reihe von organischen Körpern, die bis auf drei Ausnahmen sämmtlich in Lösung optisch activ sind, deren krystallographisches Verhalten also schon aus diesem Grunde interessant ist. Nach einem von Pasteur, van't Hoff und anderen Forschern begründeten Erfahrungssatze besitzen nämlich derartige organische Verbindungen eine stereochemische Structureigenthümlichkeit[1] — asymmetrisches Kohlenstoffatom — einerseits und eine bestimmte krystallographische Eigenthümlichkeit — gewendete Form[2] — andererseits. Die Richtigkeit dieses Satzes hat sich bis jetzt in allen Fällen, in denen eine genaue Untersuchung der betreffenden Körper möglich war, bewahrheitet und wird auch durch folgende Arbeit von Neuem bestätigt, wenigstens in Bezug auf das Vorhandensein der gewendeten Form.

Untersucht sind hier zunächst eine Reihe von Ulexin- bezw. Cytisinverbindungen, sodann einige Ammoniumderivate und endlich anhangsweise ein Codeïnabkömmling.

Was die erstgenannten Verbindungen anbetrifft, so muss hier nochmals eine Frage berührt werden, die schon in der

---

[1] Vollständige diesbezügliche Literaturangaben macht van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie. Leipzig 1892.

[2] Vergl. Liebisch, Physikal. Kryst. 1891. S. 19.

physiologischen[1] und chemischen[2] Literatur der letzten Jahre mehrfach behandelt ist, nämlich die Frage nach der Identität von Ulexin und Cytisin.

Nachdem im ersten Theil dieser Arbeit durch die Untersuchungen der Nitrate und Hydrobromide die Identität der beiden genannten Pflanzenbasen auf krystallographischem Wege vollkommen sichergestellt ist, wird weiter das Hydrojodid, das Hydrochlorid und das rechtsweinsaure Salz dieser Base untersucht und im Anschluss daran ein etwas complicirteres Derivat, das Methylcytisinplatinchlorid.

Dieser zweite Theil der Untersuchung ergiebt, dass Cytisinhydrojodid und Cytisinhydrobromid isomorph sind,

dass das Hydrochlorid in mehreren durch ihren Wassergehalt verschiedenen Formen krystallisirt, und dass es in einer dieser Formen wahrscheinlich mit dem Hydrojodid und dem Hydrobromid isomorph ist,

dass das Nitrat zu diesen Verbindungen im Verhältniss der Morphotropie steht,

dass ferner auch das rechtsweinsaure Cytisin sowohl in seinem krystallographischen als auch in seinem optischen Verhalten ganz unverkennbare Ähnlichkeit mit den übrigen untersuchten Salzen dieser Base zeigt,

dass endlich das Methylcytisinplatinchlorid schon merklich in seinen Eigenschaften von den erstgenannten Cytisinverbindungen abweicht, wie dies ja auch nicht anders zu erwarten ist, weil auch der chemische Aufbau des Molecüls dieser Verbindung durch Einführung der Methylgruppe und Hinzufügung von Platinchlorid stark verändert und der Krystallwassergehalt ein anderer geworden ist.

Als sehr bemerkenswerthes Resultat ergab sich ferner, dass die hier untersuchten Cytisinsalze sämmtlich monoklin und nach der Axe b hemimorph[3] sind, dass besonders beim

---

[1] Kobert, Deutsche Med. Wochenschr. 1890. S. 406.

[2] v. Buchka und Magalhaes, Ber. 1891. XXIV. S. 253 u. 674, sowie des letzteren Dissertation. Partheil, Ber. XXIII. S. 3201; XXIV. S. 634. Apothekerzeitg. 1890. S. 691; 1891. S. 78 u. 546. Süddeutsche Apothekerzeitg. 1890. S. 322. Verhandl. d. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1891. S. 195. Habilitationsschrift Marburg 1892.

[3] Wenn Krystalle des monoklinen Systems hemimorph ausgebildet sind, so ist immer die Axe b zugleich Axe der Hemimorphie.

Hydrobromid und beim Hydrojodid diese Hemimorphie in ganz ausgezeichneter Weise hervortritt.

Ausserdem wurde bei Gelegenheit der Untersuchung des rechtsweinsauren Cytisins festgestellt, dass sich dieses Salz in krystallographischer Beziehung sehr wesentlich von dem entsprechenden linksweinsauren Salze unterscheidet.

Bei den Ammoniumderivaten, welche im letzten Abschnitt dieser Untersuchung behandelt werden, konnte das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Hemimorphie oder Hemiëdrie nicht mit Sicherheit festgestellt werden, weil die Ausbildung des Materials zu mangelhaft war; auch war die chemische Zusammensetzung und daher die Krystallgestalt dieser Verbindungen zu sehr verschieden, als dass man die formverändernde Wirkung einzelner Substitutionen oder Additionen hätte verfolgen können.

Das anhangsweise behandelte Dicodeïnäthylenbromid steht krystallographisch dem Codeïn und auch dem Morphin sehr nahe, was nicht überraschen kann, da ja das Codeïn als Monomethylmorphin anzusehen ist.

Indem ich nun dazu übergehe, diese Verhältnisse im Einzelnen darzulegen, bemerke ich noch, dass das Nitrat von den Cytisin- bezw. Ulexinsalzen das einzige ist, welches bereits früher mehrfach in Bezug auf Krystallgestalt untersucht worden ist, nämlich von Schalch,[1] Calderon[2] und Tornquist[3].

Ausserdem hat nur noch eine Untersuchung des Chlorides stattgefunden durch Tornquist. Die übrigen Salze werden hier zum ersten Male krystallographisch untersucht.

Die Chemie des Cytisins und seiner Derivate ist in den letzten Jahren besonders durch v. Buchka und Magalhaes in Göttingen und Partheil in Marburg in den oben citirten grundlegenden Arbeiten aufgeklärt worden. Auf diese Arbeiten, welche auch Angaben über Löslichkeit, Krystallisationsfähigkeit, optisches Drehungsvermögen der betreffenden Verbindungen enthalten, wird im Folgenden häufig zurückgegriffen werden.

---

[1] Neues Jahrb. f. Pharmacie. Bd. 31. S. 200.

[2] Zeitschr. f. Kryst. 4. S. 232; Jahresber. 1880. S. 370.

[3] Zeitschr. f. Kryst. 19. S. 368.



In Betreff der Ammoniumverbindungen ist das Bezügliche in der Dissertation von PARTHEIL, Marburg 1890, zu finden.

Die zu dieser Untersuchung benutzten Krystalle verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Privatdocenten Dr. PARTHEIL.

Bemerkt sei hier noch, dass im Folgenden nicht die eigentlichen Winkel der Krystallflächen, sondern die Normalenwinkel dieser Flächen angegeben werden.

Ulexinnitrat. $C_{11}H_{14}N_2O . HNO_3 + H_2O$.
Einfach salpetersaures Ulexin. (A. PARTHEIL, Hab.-Schr. S. 27.)

Auskrystallisirt aus Wasser.

Krystallsystem: Monoklin; die Krystalle sind hemimorph nach der Axe b (Fig. 1—5).

Beobachtete Formen:

a = ∞P∞ = (100)
b = ∞P∞ = (010)
c = 0P = (001)
r = —P∞ = (101)
s = P∞ = ($\bar{1}$01)
q = P∞ = (011)
m = ∞P = (110)

Aus den Winkeln:

r : c = 101 : 001 = 31° 55′
a : r = 100 : 101 = 35 51
m : b = $\bar{1}\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0 = 53 12½

wurde das Axenverhältniss berechnet:

$a : b : c = 0,8079 : 1 : 0,7294$ und
$\beta = (180° - 67° 46') = 112° 14'$

Die Längsfläche b = (010) ist Ebene der optischen Axen. Die erste Mittellinie steht auf der vorderen Schiefendfläche r = (101) fast genau senkrecht.

Die Krystalle sind hellgelb, einige beinah farblos. Frisch dargestellt sind dieselben überhaupt farblos und werden erst nach einiger Zeit gelb. Wahrscheinlich wird diese Färbung durch den Sauerstoff der Luft hervorgerufen.

Der äussere Habitus der Krystalle variirt auffällig. Der zuerst gemessene Krystall (Fig. 1) ist z. B. tafelförmig nach s = ($\bar{1}$01) und zwar in der Richtung der Orthodiagonale verlängert, während der zweite (Fig. 2) in dieser Richtung zusammengedrückt erscheint.

Zwischen diesen beiden Extremen scheinen alle Übergangsformen zu existiren. Dabei gewinnen manche Individuen noch dadurch ein sehr eigenartiges Aussehen, dass an ihnen nur wenige Flächen, diese dafür aber sehr stark entwickelt sind. Kein einziger Krystall wies sämmtliche beobachteten Flächen zu gleicher Zeit auf, so fehlte einem Krystall die vordere Querfläche a = 100, während die hintere Querfläche und sämmtliche übrigen Flächen vorhanden waren. Einige dieser Flächen waren allerdings so wenig entwickelt, dass sie im Goniometer schlechte oder gar keine Reflexe gaben. Am Krystall No. 2 fehlten die beiden Flächen $0\bar{1}1$ und $0\bar{1}\bar{1}$; das Klinodoma q war also nur auf der rechten Seite entwickelt, eine Erscheinung, die man vielleicht auf Hemimorphie, möglicherweise aber auch auf unvollständige Ausbildung zurückzuführen hat. An den anderen Individuen fehlten häufig noch mehr Flächen, doch konnte für dies Fehlen oder Vorhandensein der Flächen keine Gesetzmässigkeit aufgefunden werden. Einige der Krystalle erinnerten durch entsprechende Ausbildung der Querfläche a = 100 und der vier umliegenden Flächen 101, 110, $10\bar{1}$, $1\bar{1}0$ entfernt an ein Briefcouvert (Fig. 3), während bei anderen durch vorwiegende Ausbildung der vorderen und hinteren Schiefendfläche r = (101) und s = $(\bar{1}01)$, verbunden mit Ausdehnung in der Richtung der Queraxe, eine prismatische Gestalt entwickelt war (Fig. 4).

Die Grösse der vorliegenden Krystalle war gleichfalls bei den verschiedenen Individuen verschieden, doch betrug die grösste Länge in der Richtung der Queraxe nicht über 7 mm. Die grösste Ausdehnung in der Richtung der beiden anderen Axen war etwas geringer.

Auffällige Veränderung der Krystalle unter dem Einfluss der Luft wurde nicht bemerkt — ausgenommen die schon oben erwähnte geringe Gelbfärbung.

Dass die Ebene der optischen Axen mit dem Klinopinakoid b (010) zusammenfällt, und dass auf der vorderen Schiefendfläche r (101) die erste Mittellinie ziemlich genau senkrecht steht, war mit Sicherheit zu constatiren. Auf dieser Fläche r = (101) wurde nämlich an einem goniometrisch gemessenen Krystall mit Hilfe des Mikroskops eine vollständige, aller-

dings lichtschwache Interferenzfigur beobachtet, in welcher der Austritt beider Axen gleichzeitig deutlich sichtbar war.

Das Ulexinnitrat hat in Lösung die Eigenschaft, den polarisirten Lichtstrahl nach links zu drehen.

Nach einem Erfahrungssatze krystallisiren nun alle Substanzen, deren Lösungen optisch activ sind, in „gewendeten“ Formen; man muss also erwarten, dass auch das salpetersaure Ulexin von dieser Regel keine Ausnahme macht. Die goniometrische Untersuchung hat indes keinen Anhaltspunkt gegeben, der geeignet wäre, mit Sicherheit das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Hemimorphie zu entscheiden. Leider war das Material nicht für pyroelektrische Versuche geeignet, durch welche anderenfalls eine Entscheidung hätte herbeigeführt werden können; das Verhalten des Nitrates unter dem Mikroskope macht es jedoch wahrscheinlich, dass die Hemimorphie nur verdeckt ist.

Bringt man nämlich einen Tropfen der wässerigen Lösung des Nitrates auf einen Objectträger und beobachtet mit Hilfe des Mikroskops, so bemerkt man nach einiger Zeit die Ausscheidung fächerförmiger, eisblumenartiger Krystallgebilde. Lässt man jedoch nicht ruhig verdunsten, sondern rührt mit einem Glasstabe, so scheiden sich deutliche Einzelkrystalle aus. Dieselben zeigen ebenso einen sehr wechselnden Habitus, wie wir ihn schon an den grossen Krystallen beobachtet haben.

Bei genauerer Betrachtung fallen nun zunächst kleine Krystalltafeln auf, deren Umriss ein Parallelogramm oder mitunter einen Rhombus darstellt, dessen spitzer Winkel etwa gleich 68° ist. (Vergl. Fig. 5a.) Bei diesen Tafeln halbirt die Richtung der kleinsten Elasticität immer annähernd den stumpfen Winkel; die Tafeln liegen auf der Längsfläche, ihr Umriss entspricht einer Combination von Querfläche und Basis. Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe ergiebt, dass die Richtung der kleinsten optischen Elasticität im stumpfen Winkel β um ca. 53° gegen die positive Richtung der Verticalaxe c, also nur um etwa 1° gegen die Normale der vorderen Schiefendfläche geneigt ist. In die betreffende Richtung fällt aber, wie wir aus der an einem grossen Krystall beobachteten Interferenzfigur geschlossen haben, die erste Mittellinie. Der Charakter der Doppelbrechung ist demnach positiv.

Häufig erscheinen diese Tafeln nicht viereckig, sondern sechseckig, indem bei der Umgrenzung der Tafel ausser Querfläche und Basis noch die hintere Schiefendfläche mehr oder weniger mitwirkt. Es entsteht dadurch ein Sechseck, dessen Aussenwinkel ungefähr 68°, 51° und 61° sind.

Sehr viele Krystalle liegen aber auf anderen Flächen, als die soeben beschriebenen Tafeln. Es finden sich auch, und das ist hier vor Allem bemerkenswerth, Individuen mit hemimorpher Ausbildung. Dieselben zeigen sämmtlich eine Interferenzfigur, und zwar ist aus dieser Figur ersichtlich, dass annähernd senkrecht zur Auflagerungsfläche eine optische Axe austritt. Dem entsprechend sind sie leicht daran kenntlich, dass sie zwischen gekreuzten Nicols bei keiner Drehung vollkommen auslöschen.

Hieraus und aus der sonstigen Beschaffenheit folgt, dass die betreffenden Krystalle auf der Basis liegen, und dass die Basis durch Querfläche und Längsfläche begrenzt ist. Die hemimorphe Ausbildung entsteht dadurch, dass auf der linken Seite noch das Verticalprisma hinzutritt. Dem entsprechend stellt sich die Combination unter dem Mikroskop als ein Sechseck dar, welches durch Fig. 5b wiedergegeben wird. Wie man sieht, besitzen diese Krystalle keine Symmetrieebene, aber noch eine Symmetrieaxe, welche mit der Queraxe b zusammen fällt. Dieselbe ist gleichzeitig Axe der Hemimorphie. Die drei Aussenwinkel des Sechsecks (Fig. 5b) wurden unter dem Mikroskop annähernd gemessen: 90°, 37°, 53°. Der langen Seite, welche die rechtwinkeligen Ecken verbindet, entspricht die Längsfläche 010. Diese Fläche ist, wie die Interferenzfigur zeigt, Ebene der optischen Axen.

Vergleicht man nun die hier für das Ulexinnitrat gemachten Angaben mit den Messungen, welche Schalch, Calderon und Tornquist am Cytisinnitrat ausgeführt haben, so sieht man sofort, dass die Beobachtungen für Ulexinnitrat und Cytisinnitrat innerhalb der Fehlergrenzen vollständig übereinstimmen, also für beide Körper dieselbe Krystallgestalt ergeben.

Zur besseren Übersicht sei hier eine Zusammenstellung der betreffenden goniometrischen Messungen eingefügt.

	Ulexinnitrat				Cytisinnitrat[1]			
	Krystall No. 1		Krystall No. 2		Calderon		Tornquist	
r : s = $101 : \bar{1}01$	83° 36′	+	—	83° 41′			83° 33′	83° 33′
r : c = $101 : 001$	31 55	31° 44′	31° 55′	+	31° 45′	31° 56′	32 2	+
c : s = $001 : \bar{1}01$	51 41	51 52	51 36	51 46				
s : a = $\bar{1}01 : \bar{1}00$	60 28	60 44	60 36	60 28				
a : r = $\bar{1}00 : \bar{1}0\bar{1}$	35 59	35 40	35 56	35 51				
r : c = $\bar{1}0\bar{1} : 00\bar{1}$	32 3	31 44	31 51	31 55				
c : s = $00\bar{1} : 10\bar{1}$	51 32	51 52	51 38	51 46	51 43	51 11	—	51 31
s : a = $10\bar{1} : 100$	—	—	60 39	60 28				
a : r = $100 : 101$	—	—	35 51	+			86 2	+
s : r = $10\bar{1} : 101$	96 22	96 24	—	96 19	96 49	96 52	96 27	
s : q = $\bar{1}01 : 011$	59 14	+		59 9	59 20	58 35		
q : m = $011 : 110$	54 25	53 48		54 7	54 20	54 35		
m : s = $110 : 10\bar{1}$	66 19	66 58		66 45	66 21	66 30		
s : m = $10\bar{1} : \bar{1}\bar{1}0$	113 20	113 2		113 15				
m : s = $\bar{1}\bar{1}0 : \bar{1}01$	66 42	66 58		66 45				
s : m = $\bar{1}01 : \bar{1}10$	66 37	66 58		66 45				
m : s = $\bar{1}10 : 10\bar{1}$	113 29	113 2		113 15				
s : m = $10\bar{1} : 1\bar{1}0$	66 37	66 58		66 45				
m : s = $1\bar{1}0 : \bar{1}01$	113 17	113 2		113 15				

[1] Links stehen in der betreffenden Spalte immer die gemessenen, rechts die berechneten Winkelwerthe.

r : q = 101 : 011	45° 12′	+		45° 18′	44° 56′	45° 7′	45° 20½′	45° 20′
q : m = 011 : $\bar{1}$10	85 9	85° 20′		85 11	85 14	85 8		
m : r = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$0$\bar{1}$	49 44	49 28		49 32				
r : m = $\bar{1}$0$\bar{1}$: 1$\bar{1}$0	130 8	130 32		130 29				
m : r = 1$\bar{1}$0 : 101	49 46	49 28		49 32	49 50	49 45	49 39	49 39
c : q = 001 : 011	33 58	34 4	33° 57′	34 1	33 44	+	33 57	
q : b = 011 : 010	56 3	55 56	56 23	55 59	56 18	56 16	56 3	+
b : q = 010 : 01$\bar{1}$	} 90 3	90 —	55 15	55 59				
q : c = 01$\bar{1}$: 00$\bar{1}$			34 8	34 1				
c : b = 00$\bar{1}$: 0$\bar{1}$0	90 2	90 —	90 7	90 —				
b : c = 0$\bar{1}$0 : 001	89 55	90 —	90 11	90 —				
q : q = 011 : 01$\bar{1}$	—	—			112 25	112 32		112 4
b : m = 010 : $\bar{1}$10	53 14	53 9	53 37	53 13				
m : a = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$00	36 47	36 51	36 23	36 48				
a : m = $\bar{1}$00 : $\bar{1}\bar{1}$0	36 41	36 51	36 59	36 48				
m : b = $\bar{1}\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0	52 54	53 9	53 12½	+				
b : m = 0$\bar{1}$0 : 1$\bar{1}$0	53 20	53 9	53 18	53 13				
m : a = 1$\bar{1}$0 : 100 }	73 11	73 42	36 50	36 48	} 73 28	+		73 37
a : m = 100 : 110 }			36 47	36 48				
m : b = 110 : 010	53 56	53 9	52 56	53 13				
c : m = 001 : 110	—	—	—	72 22	72 42	+		
b : s = 010 : $\bar{1}$01	89 52	90 —	90 8	90 —				
s : b = $\bar{1}$01 : 0$\bar{1}$0	89 51	90 —	90 1	90 —				
b : s = 0$\bar{1}$0 : 10$\bar{1}$	90 10	90 —	90 7	90 —				
s : b = 10$\bar{1}$: 010	90 8	90 —						



Ulexinnitrat	Cytisinnitrat
	nach CALDERON
	a : b : c = 0,8039 : 1 : 0,7190
a : b : c = 0,8079 : 1 : 0,7294	$\beta = (180^0-68^0 13') = 111^0 47'$
$\beta = (180^0-67^0 46') = 112^0 14'$	nach TORNQUIST
	a : b : c = 0,8049 : 1 : 0,7258
	$\beta = (180^0-68^0 4') = 111^0 56'$

Durch geeignete Auswahl der Winkel kann man sehr grosse Annäherung an die Messung von TORNQUIST erzielen.

Wählt man zur Berechnung die Winkel:

$$a : r = \bar{1}00 : \bar{1}0\bar{1} = 35^0 59'$$
$$r : c = \bar{1}0\bar{1} : 00\bar{1} = 32 \quad 3$$
$$q : b = 011 : 010 = 56 \quad 3$$

so ist

$$a : b : c = 0,8038 : 1 : 0,7259$$
$$\beta = (180^0-68^0 2') = 111^0 58'$$

Diese Winkel sind gleichfalls mit Hilfe guter Reflexe ermittelt und hätten von vorn herein der Berechnung zu Grunde gelegt werden können. Indess waren die anderen Winkel schon vorher zur Berechnung ausgewählt, als die durch TORNQUIST für das Cytisinnitrat angegebenen Werthe noch nicht verglichen waren.

Jedenfalls erlaubt die Tabelle, den Grad der Genauigkeit zu beurteilen, auf den man bei goniometrischer Messung dieser Substanz unter gewöhnlichen Umständen rechnen kann.

Da es vorkommt, dass ein Flächenwinkel an dem einen Krystall von dem entsprechenden Winkel an einem anderen Krystall dieses Materials um mehrere Minuten — z. B. um 6' — abweicht, trotzdem alle in Frage kommenden Flächen gut spiegeln, so darf man auf kleine Unterschiede der Winkel nicht ein zu grosses Gewicht legen. Solche Schwankungen in der Grösse der Winkel sind überhaupt bei organischen Krystallen häufig. Grössere Abweichungen der gemessenen Winkel von den berechneten sind in allen Fällen auf Undeutlichkeit der Reflexe zurückzuführen.

Zu bemerken ist, dass CALDERON die Querfläche a = (100) und ($\bar{1}$00) nicht beobachtet hat, während TORNQUIST ausser den in der vorliegenden Untersuchung am Ulexinnitrat beobachteten Formen noch die hintere Hemipyramide ($\bar{1}$11) gefunden hat. Nach ($\bar{1}$11) constatirt TORNQUIST auch unter-

geordnete Spaltbarkeit, die von den anderen Beobachtern nicht bemerkt worden ist.

Wenn CALDERON den Habitus der Krystalle würfelförmig nennt, und TORNQUIST die Krystalle, meist nach der Orthopinakoidzone verlängert und in einem Falle vorherrschende Ausbildung nach einer Prismenzone findet, so finden diese etwas abweichenden Angaben in dem sehr variablen Habitus ihre Erklärung.

CALDERON giebt nicht an, aus welcher Lösung sein Material krystallisirt ist.

Was die von F. SCHALCH am Cytisinnitrat ausgeführten Messungen anbetrifft, so sind sie an mangelhaft ausgebildetem Material vorgenommen; denn SCHALCH hat ausser der Zone [101, 011, $\bar{1}10$] nur noch die Lage von $\bar{1}\bar{1}0$ in Bezug auf diese Zone und endlich den Winkel 011 : $\bar{1}01$ messen können. Durch Angabe des Zonenzusammenhanges bestimmt er noch die Fläche $0\bar{1}1$. Von den sechs gemessenen Winkeln stimmen drei ziemlich gut, die anderen drei weichen um mehr als einen Grad ab von den Werthen, die später durch TORNQUIST ermittelt sind.

Jedenfalls hat SCHALCH nur Individuen mit wenigen Flächen beobachtet und desshalb auch die Zugehörigkeit der Substanz zum monoklinen System nicht gefunden. Er fasst die Krystalle als triklin auf.

Wir stellen hier die von SCHALCH gemessenen Winkel mit den von TORNQUIST berechneten Werthen zusammen.

	SCHALCH	TORNQUIST
r : q = $\bar{1}0\bar{1}$: $0\bar{1}\bar{1}$ =	45° 11′	45° 20′
r : m = $\bar{1}0\bar{1}$: $\bar{1}\bar{1}0$ =	50 —	49 39
s : q = $\bar{1}01$: 011 =	59 52	58 55
r : m = $\bar{1}0\bar{1}$: $\bar{1}10$ =	48 4	49 39
q : m = $0\bar{1}\bar{1}$: $\bar{1}\bar{1}0$ =	57 52	54 22
m : m = $\bar{1}\bar{1}0$: $\bar{1}10$ =	74 44	73 37

Nachdem schon früher die oben citirten Untersuchungen von PARTHEIL ergeben haben, dass Cytisin und Ulexin in ihrem chemischen Verhalten, sowie in Bezug auf Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen übereinstimmen, zeigt sich also jetzt, dass die Nitrate beider Basen eine und dieselbe Krystallgestalt besitzen. Nun lässt sich zwar daraus, dass zwei chemische Verbindungen krystallographisch innerhalb der



Fehlergrenzen übereinstimmen, nicht immer mit ganz absoluter Sicherheit auf ihre Identität schliessen, wie W. MUTHMANN in seiner Abhandlung über Isomorphismus organischer Substanzen (Zeitschr. f. Kryst. Bd. 19. 1891. S. 361) an den verschiedenen Hydroterephtalsäuren nachgewiesen hat, doch spricht auch nicht der geringste Grund dafür, dass beim Cytisin und Ulexin ähnliche Verhältnisse in Betracht kommen, wie bei jenen Säuren, um so weniger, als die Nitrate der beiden Basen im Vergleich zu vielen anderen organischen Substanzen, auch im Vergleich zu den Hydroterephtalsäuren ziemlich genaue Messungen erlauben.

Es kommt noch hinzu, dass auch das optische Verhalten der Krystalle des Ulexinnitrats, wie wir oben gesehen haben, einigermaassen festgestellt werden konnte, und dass diese Beobachtungen mit den von CALDERON und TORNQUIST für Cytisinnitrat gemachten Angaben übereinstimmen.

Die Identität von Ulexin und Cytisin konnte indess noch auf einem anderen Wege, nämlich durch die krystallographische Vergleichung der einfach bromwasserstoffsauren Salze beider Basen mit aller Sicherheit festgestellt werden.

Ulexinhydrobromid. $C_{11}H_{14}N_2O . HBr + H_2O$.
Einfach bromwasserstoffsaures Ulexin.

Auskrystallisirt aus Wasser.

Krystallsystem: Monoklin; die Krystalle sind nach der Axe b hemimorph (Fig. 6—9).

Beobachtete Formen:

$$
\begin{aligned}
a &= \infty\bar{P}\infty = (100)\\
b &= \infty\grave{P}\infty = (010)\\
c &= 0P = (001)\\
q &= \grave{P}\infty = (011)\\
m &= \infty P = (110)\\
s &= \bar{P}\infty = (\bar{1}01)\\
r &= -\tfrac{1}{2}\bar{P}\infty = (102)\\
t &= \tfrac{2}{3}\bar{P}\infty = (\bar{2}03)\\
p &= \tfrac{2}{3}\bar{P}\tfrac{5}{3} = (10, 6, \overline{15})
\end{aligned}
$$

Aus den Winkeln

$$
\begin{aligned}
a : c &= 100 : 001 = 72^{\circ}\,34'\\
c : q &= 001 : 011 = 35\ \ 12\tfrac{3}{4}\\
b : m &= 0\bar{1}0 : 1\bar{1}0 = 53\ \ 54
\end{aligned}
$$



wurde das Axenverhältniss berechnet:

$$a : b : c = 0,7643 : 1 : 0,7397$$
$$\beta = (180^0 - 72^0 34') = 107^0 26'$$

Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche b = (010). Innerer Winkel der optischen Axen ca. 87°. Die eine Axe tritt ziemlich genau senkrecht zur Basis c = (001) aus.

	Gemessen	Berechnet
m : c = 1$\bar{1}$0 : 001 =	75° 58′	76° —′
a : c = 100 : 001 =	72 34	+
c : a = 001 : $\bar{1}$00 =	107 34	107 26
c : q = 001 : 011 =	35 12½	+
q : b = 011 : 010 =	54 49	54 47
b : q = 010 : 01$\bar{1}$ =	54 46	„
b : a = 010 : $\bar{1}$00 =	90 2	90 —
b : m = 0$\bar{1}$0 : 1$\bar{1}$0 =	53 54	+

Die Flächen r = (102), s = ($\bar{1}$01) und t = ($\bar{2}$03) waren als Abstumpfungsflächen der betreffenden Kanten nur sehr schwach entwickelt und gaben keine mit Sicherheit messbaren Reflexe.

An einem einzigen unter allen beobachteten Krystallen, wurde vorn unten rechts eine dreieckige vollkommen ausgebildete und ziemlich gut spiegelnde Fläche p = (10, 6, $\bar{1}$5) gefunden.

	Gemessen	Berechnet	Differenz
p : b = (10, 6, $\bar{1}$5) : (010) =	74° 15′	74° 27′	— 12′
p : c = : 00$\bar{1}$ =	39 20	40 1	— 41
p : a = : 100 =	71 43	70 51	+ 52

Das Verhältniss 5 b : 2 c entspricht dem betreffenden gemessenen Winkel von 74° 15′ genügend. Von den beiden anderen gemessenen Winkeln ist — die Richtigkeit des für die Fläche gewählten Symbols vorausgesetzt — der eine p : a in demselben Masse zu gross, wie der andere p : c′ zu klein ist. Die Fläche p erscheint also in der durch das Verhältniss 5 b : 2 c gegebenen Zone nach der Basis 00$\bar{1}$ hin etwa um einen halben Grad verschoben — vielleicht durch Ausbildung einer vicinalen Fläche.

Der Habitus der Krystalle ist wechselnd, indess sind die meisten Individuen prismatisch entweder nach der Queraxe oder nach der Längsaxe (Klinodiagonale). Nur ein einziges Individuum fand sich, welches in der Richtung der Vertical-

axe verlängert war, und ein anderes war tafelig nach der Basis (001).

Querfläche, Längsfläche und Basis herrschen stark vor.

Krystalle, welche der Fig. 8 entsprechen, wird man bei oberflächlicher Betrachtung als Kombination eines rhombischen Prismas mit einem rhombischen Tetraëder ansehen, wie man dieselbe beim Bittersalz findet. In Fig. 8 wäre daneben nur noch die Basis auf der einen Seite vorhanden. Diese Auffassung wird aber durch das optische Verhalten der Krystalle mit Bestimmtheit widerlegt.

Das zur Untersuchung benutzte Material bestand aus 18 kleinen aber ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. Dieselben waren gelb und durchsichtig. Die Grösse war schwankend. Die Länge betrug nicht über 5 mm, die Breite und ebenso die Dicke nicht über 2 mm.

Die Krystalle waren sämmtlich nach der Axe b hemimorph ausgebildet, und zwar zeichnet sich dieses Salz vor den übrigen untersuchten Cytisin- bezw. Ulexinsalzen dadurch aus, dass fast an allen Individuen die Hemimorphie in höchst auffälliger Weise in Erscheinung tritt.

Die Hemimorphie ist besonders dadurch charakterisirt, dass das Verticalprisma m nur auf der linken Seite, also mit den Flächen $1\bar{1}0$ und $\bar{1}\bar{1}0$ vorkommt. Auf der rechten Seite fehlt dies Prisma immer (vergl. Fig. 6 u. 7). Auf dieser Seite findet man aber mitunter das Doma q, welches dann seinerseits wieder auf der linken Seite fehlt (Fig. 8).

Die Krystalle sind nicht hygroskopisch und können ohne besondere Vorsichtsmassregeln jahrelang aufbewahrt werden.

Weiter wurde die Krystallisation dieser Substanz unter dem Mikroskop in ähnlicher Weise beobachtet, wie wir dies beim Nitrat beschrieben haben. Es ergab sich dabei Folgendes:

Stört man die Ausscheidung aus der Lösung nicht, so bilden sich verzweigte Aggregate, rührt man aber, so bilden sich deutliche Einzelkrystalle in grosser Zahl. Einige derselben liegen auf der Längsfläche und werden umgrenzt durch Basis und Querfläche. Sie gleichen also genau den beim Nitrat beobachteten rhombischen Täfelchen. Mit ihrer Hilfe kann man die Auslöschungsrichtungen, also die Lage der beiden optischen Mittellinien bestimmen.

Die Schiefe der Auslöschung zur Richtung der Axe c wurde gemessen = ca. 29°.

Danach ist die erste Mittellinie um etwa 61° gegen die positive Richtung der Verticalaxe c geneigt im stumpfen Winkel β.

Bei dieser Substanz ist die erste Mittellinie zugleich Richtung der grössten optischen Elasticität; der Charakter der Doppelbrechung ist also negativ.

Während beim Nitrat die hemimorphen Formen nicht sehr häufig waren, zeigen hier fast ohne Ausnahme alle nicht auf der Längsfläche liegenden Individuen deutlich hemimorphe Ausbildung.

Manche dieser hemimorphen Individuen liegen auf der Basis und erscheinen unter dem Mikroskop als Sechsecke mit einer einzigen Symmetrieaxe, welch letztere mit der Krystallaxe b zusammenfällt (Fig. 9b). Solche Sechsecke haben wir schon beim Nitrat kennen gelernt (Fig. 5b.) Die übrigen hemimorphen Krystalle liegen auf der Querfläche und scheinen häufig keilförmig ausgebildet zu sein (Fig. 9c, d u. e).

Mag nun die Basis oder die Querfläche Auflagerungsfläche sein, in jedem Falle zeigen die Krystalle ein Axenbild. Ist die Basis Auflagerungsfläche, so sieht man die Spur der optischen Axe mehr im Centrum des Gesichtsfeldes, als im anderen Falle.

Im Polarisationsapparate[1] zeigen die Krystalle des einfach bromwasserstoffsauren Ulexin ein so eigenthümliches Verhalten, dass sie dadurch unmittelbar erkannt und krystallographisch orientirt werden können, selbst dann, wenn ein tafelförmiges Individuum zu untersuchen ist, an dem nur die Tafel gut ausgebildet, die übrigen Flächen aber für eine goniometrische Bestimmung ungeeignet sind.

Es liefert nämlich im Polarisationsapparate sowohl die Basis als auch die Querfläche des Krystalles die Interferenzfigur je einer Axe. Beide lassen sich aber sofort unterscheiden, weil auf der Basis die eine optische Axe nahezu senkrecht austritt, während die andere auf der Querfläche austretende

[1] Benutzt wurde der in M. Bauer, Lehrb. der Mineralogie 1886. S. 170, und Th. Liebisch, Physikal. Kryst. 1891. S. 451, abgebildete Apparat von R. Fuess.

optische Axe in ihrer Richtung merklich von der Richtung der Flächennormale abweicht.

Der Axenaustritt wird auf der Basis etwa $\frac{3}{4}$ Theilstrich hinter dem Mittelpunkte des Fadenkreuzes, auf der Querfläche etwa $3\frac{1}{2}$ Theilstriche vor demselben beobachtet, wenn man den Krystall in Bezug auf links und rechts richtig orientirt in den Apparat gelegt hat.

Man kann aber nicht nur die Basis und die Querfläche auf diese Weise erkennen und unterscheiden, sondern man kann auch mit Hilfe eines einzigen dieser beiden Interferenzbilder den Krystall in Bezug auf seine krystallographischen Axen ohne weiteres mit Sicherheit orientiren.

Sieht man nämlich im Apparat eine der beiden Interferenzfiguren, so dreht man den Objectträger, auf dem der Krystall liegt, so lange, bis der schwarze Balken der Figur in der Richtung von vorn nach hinten, also in der Richtung, die durch einen Faden des Fadenkreuzes angegeben wird, verläuft. Hat man es dabei mit der Interferenzfigur der Basis zu thun, so dreht man so lange, bis die Spur der optischen Axe hinter dem Mittelpunkte des Fadenkreuzes liegt, wird dagegen die Interferenzfigur durch die Querfläche geliefert, so dreht man so lange, bis die Spur der optischen Axe vor dem Mittelpunkte des Fadenkreuzes liegt.

Der Krystall liegt dann in dem Apparate jedenfalls so, dass seine Längsfläche b = (010) vertical steht und auf den Beschauer zu gerichtet ist; liegt er auf der Basis, so ist die Querfläche schräg nach vorn abwärts geneigt, liegt er auf der Querfläche, so verläuft die Basis schräg nach hinten abwärts. In beiden Fällen kann man den Krystall ohne weiteres durch eine entsprechende Drehung um die Queraxe in die übliche Stellung bringen.

Wie schon oben mitgetheilt ist, sind die Krystalle nicht selten prismatisch nach der Queraxe entwickelt durch vorwiegende und gleichmässige Ausbildung der Querfläche und der Basis (Fig. 8). An diesem durch Querfläche und Basis gebildeten Prisma lassen sich zwei scharfe und zwei stumpfe Kanten unterscheiden. Legt man nun einen solchen Krystall in geeigneter Weise auf eine scharfe Kante, so gelingt es, ein vollständiges Interferenzbild zu erhalten, in welchem man

den Austritt beider optischen Axen gleichzeitig beobachten kann. Gemäss der Thatsache, dass der innere Winkel der optischen Axen nahezu 90° beträgt, erhält man auch eine vollständige Interferenzfigur, wenn man den Krystall auf eine stumpfe Kante legt. In der letzteren Stellung ist aber das Bild weniger deutlich.

Neben der ausgezeichnet hemimorphen Ausbildung der Krystalle dieses Salzes ist also besonders das optische Verhalten höchst charakteristisch. Dies letztere Verhalten ist hier aus diesem Grunde sehr eingehend erörtert worden. Bei der nun folgenden Untersuchung des einfach bromwasserstoffsauren Cytisin werden wir auf diese Thatsache zurückkommen.

Cytisinhydrobromid. $C_{11}H_{14}N_2O . HBr + H_2O$.

Einfach bromwasserstoffsaures Cytisin. (A. Partheil, Hab.-Schr. S. 17.)

Krystallisirt aus Wasser.

Krystallsystem: Monoklin, hemimorph.

Beobachtete Formen:

a = ∞P̄∞ = (100)
b = ∞P̸∞ = (010)
c = 0P = (001)
q = P̸∞ = (011)

Leider gestattete die eigenthümliche Gestaltung bezw. Verwachsung des Materials nicht, die für die Bestimmung des Axenverhältnisses erforderliche Zahl von Winkeln zu messen (Fig. 10).

Aus den Winkeln

a : c = 100 : 001 = 72° 36′
c : q = 001 : 011 = 35 13

wurde berechnet

b : c = 1 : 0,7397
β = (180°—72° 36′) = 107° 24′

	Gemessen	Berechnet
a : c = 100 : 001 =	72° 36′	+
a : q = 100 : 011 =	75 49	75° 52′
q : b = 011 : 010 =	54 47	+

Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche b = (010). Innerer Winkel der optischen Axen ca. 87°. Die eine Axe tritt auf der Basis ziemlich genau senkrecht aus.

Das zur Untersuchung benutzte Material bestand aus einer Druse von etwa 20 mm Durchmesser, welche durch

unregelmässige Verwachsung einer grösseren Zahl von Individuen gebildet war. Die Krystalle waren hellgelb gefärbt und durchsichtig.

Ein zum Zweck der Messung abgebrochenes Individuum zeigte eine glatte, gut spiegelnde Spaltungsfläche parallel der Längsfläche b = (010). Das ganze Bruchstück war prismatisch verlängert in der Richtung der Orthodiagonale. Die Länge betrug 6 mm und die Seitenlänge des rhombischen Querschnitts war gleich 2 mm (Fig. 10).

Ob dieses Salz hemimorph krystallisirt, konnte durch goniometrische Messung nicht entschieden werden, weil die Individuen nur am einen Ende frei entwickelt, am anderen aber zu der Druse verwachsen waren. Die vorhandene Menge der Substanz war zu gering, als dass man mit Aussicht auf Erfolg eine Umkrystallisirung hätte versuchen können. Vergleicht man jedoch diese Angaben mit denjenigen für Ulexinhydrobromid, so bemerkt man eine grosse Übereinstimmung. Würde man von dem dort gemessenen allseitig ausgebildeten Krystall Fig. 8 die linke Seite abbrechen, so würde man an der übrigbleibenden rechten Seite genau dieselben Beobachtungen machen, welche hier für die Cytisinverbindung mitgetheilt sind. Wenn aber die rechten Seiten der Krystalle beider Verbindungen so vollkommen übereinstimmen, so ist es wahrscheinlich, dass auch die linken Seiten übereinstimmen, dass also auch die Krystalle der Cytisinverbindung in gleicher Weise hemimorph sind, wie die der Ulexinverbindung, dass überhaupt beide Verbindungen dieselbe Krystallgestalt haben, also identisch sind.

Diese Vermuthung, dass beide Verbindungen in ihrer Krystallgestalt übereinstimmen, wird bestätigt durch das optische Verhalten der Krystalle und besonders durch die Beschaffenheit der kleinen Kryställchen, die nach Auflösung eines Bruchstücks in Wasser bei der Verdunstung des Wassers sich ausscheiden. In Bezug hierauf ist nämlich über die Cytisinverbindung Wort für Wort dasselbe zu sagen, was oben über die Ulexinverbindung gesagt ist; beide Verbindungen stimmen demnach in dem optischen Verhalten und in der hemimorphen Form durchaus überein. Da nun aber, wie wir oben gesehen haben, das optische Verhalten des Ulexinhydro-

bromids höchst charakteristisch ist und Verwechslungen und Unsicherheit vollständig ausschliesst, so folgt aus diesen Beobachtungen mit vollkommener Sicherheit, dass Ulexinhydrobromid und Cytisinhydrobromid nur zwei verschiedene Namen für eine und dieselbe Substanz sind.

Wenn aber entsprechende Salze zweier Basen identisch sind, so können auch die Basen selber nicht von einander verschieden sein.

Die Identität der Basen Ulexin und Cytisin ist also hiermit vollkommen sichergestellt.

Cytisinhydrojodid. $C_{11}H_{14}N_2O . HJ + H_2O$.

Einfach jodwasserstoffsaures Cytisin. (A. Partheil, Hab.-Schr. S. 18.)

Auskrystallisirt aus Wasser.

Krystallsystem: Monoklin; die Krystalle sind nach der Axe b hemimorph (Fig. 11—13).

Beobachtete Formen:

a = ∞P∞ = (100)
b = ∞P∞ = (010)
c = 0P = (001)
r = —P∞ = (101)
s = P∞ = ($\bar{1}$01)
m = ∞P = (110)
q = P∞ = (011)

Aus den Winkeln

a : m = 100 : 110 = 36° 30′
a : c = 100 : 001 = 72 17
c : s = 001 : $\bar{1}$01 = 52 17

wurde berechnet

a : b : c = 0,7768 : 1 : 0,7462
β = (180°—72° 17′) = 107° 43′

	Gemessen	Berechnet
a : c = 100 : 001	= 72° 17′	+
c : s = 001 : $\bar{1}$01	= 52 17	+
s : a = $\bar{1}$01 : $\bar{1}$00	= 55 17	55° 26′
a : m = 100 : 110	= 36 30	+
m : b = 110 : 010	= 53 30	53 30
c : b = 001 : 010	= 90 6	90 —
a : r = 100 : 101	= 36 44	36 59
r : c = 101 : 001	= 35 26	35 18
m : s = $\bar{1}$10 : $\bar{1}$01	= 62 58	62 52
c : m = 001 : 110	= 75 45	75 51
q : c = 01$\bar{1}$: 00$\bar{1}$	= 35 34	35 24

Ebene der optischen Axen ist die Längsfläche b = (010). Die eine optische Axe tritt auf der Basis c = (001) fast senkrecht aus, die andere auf der Querfläche a = (100) weniger senkrecht.

Da an den einzelnen Krystallen gewöhnlich nur wenige Flächen gut reflectirten, häufig auch vicinale Flächen ausgebildet waren, so wurden zur möglichst genauen Ermittelung der hier angegebenen Winkel etwa zehn Individuen vollständig gemessen und aus der Gesammtheit der Messungen die besten Winkelwerthe herausgesucht.

Die Krystalle sind hellgelb. In Rücksicht auf ihren Habitus kann man zwei Typen unterscheiden: der eine ist tafelig nach der Querfläche a = (100) (Fig. 11), der andere dicktafelig nach der vorderen Schiefendfläche r = (101) (Fig. 12), doch nimmt bei dem letzten Typus die Dicke der Tafel von links nach rechts in der Richtung der Queraxe auffällig ab, so dass die Krystalle dadurch ein keilförmiges Aussehen annehmen.

Die Krystalle des ersten Typus haben quadratischen Umriss — Seitenlänge dieses Quadrates etwa 3—4 mm —; die Krystalle vom zweiten Typus sind gewöhnlich in der Richtung der Queraxe stark verlängert und stellen, wenn sie auf r = (101) liegen, eine Tafel mit rechteckigem Umriss dar. Länge dieses Rechteckes nicht über 7 mm, Breite nicht über 3 mm, Dicke der Tafel nicht über 2 mm.

Die beiden Typen unterscheiden sich noch dadurch sehr auffällig, dass die Querfläche a = (100), nach welcher der erste tafelförmig ausgebildet ist, bei dem zweiten stets nur ganz schwach angedeutet ist, und dass die Prismenflächen m = (110) bei dem ersten Typus als lange Trapeze, bei dem zweiten als Dreiecke auftreten.

Die Flächen r = (101), nach denen Typus 2 tafelig ist, sind runzelig und spiegeln daher schlecht oder gar nicht.

Dass bei dem ersten Typus die linke Längsfläche $0\bar{1}0$ vorhanden ist, während die parallele Gegenfläche 010 fehlt, muss als ein sicheres Zeichen von Hemimorphismus angesehen werden, weil dies Vorhandensein von $0\bar{1}0$ und das Fehlen von 010 bei einer grösseren Anzahl derartiger Krystalle constatirt und durchaus keine Abweichung von dieser Regel be-

obachtet wurde. Gewöhnlich kann man sogar die von 110 und $\bar{1}10$ gebildete scharfe Kante schon mit blossem Auge ohne Winkelmessung an diesen Krystallen auffinden und zur vorläufigen Orientirung benutzen.

Auch die typische Gestalt der zweiten Art weist auf Hemimorphismus hin. Bei diesem Typus findet sich nämlich die oben erwähnte keilförmige Zuschärfung der Krystalle stets nach der rechten Seite hin. Die rechtsseitige Längsfläche 010 ist daher immer klein, die linksseitige $0\bar{1}0$ ist verhältnissmässig viel grösser, um so mehr, als die Prismenflächen m gewöhnlich nur auf der rechten Seite entwickelt sind.

Während Querfläche, Längsfläche, Basis und Verticalprisma an allen Krystallen zu finden sind, und die vordere und hintere Schiefendfläche fast niemals fehlen, wurde das Klinodoma q = (011) nur in einem Falle gefunden. Zwar waren die betreffenden Domenflächen klein und die Reflexe nicht gerade gut, doch kommt ein gemessener Winkel $01\bar{1} : 00\bar{1} = 35^0\,34'$ dem berechneten Werthe von $35^0\,24'$ hinreichend nahe.

Ausserdem scheinen sehr selten auch einige Pyramidenflächen vorzukommen, von denen aber keine gemessen werden konnte.

Im Polarisationsapparate zeigt das Jodid ein ähnliches Verhalten, wie wir es oben beim Bromid kennen gelernt haben.

Während man indes beim Bromid an den meisten Individuen wegen der prismatischen Ausbildung sowohl die Interferenzfigur auf der Basis, als auch diejenige auf der Querfläche beobachten konnte, verhält sich dies beim Hydrojodid etwas anders, weil hier, wie wir schon oben gesehen haben, Querfläche und Basis nicht immer genügend entwickelt sind, um den zu beobachtenden Krystall bequem auf die betreffende Fläche legen zu können. Oft ist auch die keilförmige Ausbildung der Individuen bei diesen Beobachtungen hinderlich.

Krystalle vom Typus 1 zeigen auf der Querfläche immer eine sehr gute Interferenzfigur einer Axe, solche dagegen vom Typus 2 zeigen gewöhnlich undeutlich eine Figur auf der vorderen Schiefendfläche, auf welcher die eine optische Mittellinie annähernd senkrecht steht. In einigen Fällen konnte bei diesem Typus die Interferenzfigur der Basis, welche

den Austritt der anderen optischen Axe zeigt, ziemlich gut beobachtet werden.

Im Ganzen standen vom Hydrojodid etwa hundert Krystalle zur Verfügung. Unter diesen fanden sich nun zwei Exemplare, die einen würfelförmigen oder feldspathähnlichen Typus hatten, die sich aber bei genauerer Prüfung auf den Typus 1 zurückführen liessen. Während beim Typus 1 in allen anderen Fällen die Querfläche (100) zugleich Auflagerungsfläche war, war bei diesen beiden Krystallen das Klinopinakoid (010) Auflagerungsfläche. Beide Krystalle waren nun in der Richtung der Normale der Querfläche verhältnissmässig dick geworden und dadurch hatte die Basis (001) etwa dieselbe Grösse erlangt, wie die Querfläche. Besonders an dem einen dieser Krystalle liess sich nun sowohl auf der Querfläche, als auch auf der Basis die betreffende Interferenzfigur beobachten. Weil diese Beobachtung in demselben Polarisationsapparat vorgenommen wurde, in dem vorher das Bromid untersucht war, konnte aus den betreffenden Figuren gefolgert werden, dass der Winkel der optischen Axen wenig von dem am Hydrobromid beobachteten abweicht. Dabei ist vorausgesetzt, dass die mittleren Brechungsquotienten für Cytisinhydrobromid und Cytisinhydrojodid nicht bedeutend von einander verschieden sind, eine Voraussetzung, die nach den Beobachtungen unter dem Mikroskop wenigstens für eine oberflächliche Schätzung wohl gemacht werden darf.

Der Axenaustritt wird auf der Basis etwa 2 Theilstriche hinter dem Mittelpunkte des Fadenkreuzes, auf der Querfläche etwa 4½ Theilstriche vor demselben beobachtet, wenn man den Krystall in Bezug auf links und rechts richtig orientirt in den Apparat legt.

Gerade bei den beiden zuletzt beobachteten Krystallen tritt auch in dem Habitus eine merkliche Ähnlichkeit mit den Krystallen des Hydrobromides hervor.

Verwachsungen kommen bei dieser Substanz vor, sind jedoch ziemlich selten. Bei Verwachsungen von Typus 2 war die sehr schmale Querfläche Auflagerungsfläche und fiel desshalb für die verschiedenen zusammengewachsenen Individuen in eine und dieselbe Ebene, ohne dass weitere Regelmässigkeit zu beobachten gewesen wäre.

Zwei Krystalle vom Typus 1 bildeten einen Penetrationszwilling, derart, dass für beide die Längsfläche Auflagerungsfläche war, während gleichzeitig die hinteren Schiefendflächen beider Individuen in einer Ebene lagen. Für beide Individuen des Zwillings fiel die Queraxe b in eine und dieselbe Richtung, doch war der Richtungssinn dieser Axe für das eine Individuum entgegengesetzt demjenigen für das andere. Dieser Zwilling ist, wie man sieht, symmetrisch zu der Ebene, welche durch die Queraxe geht und senkrecht zur hinteren Schiefendfläche s = $(\bar{1}01)$ verläuft. Dreht man das eine Individuum um die Normale der hinteren Schiefendfläche um 180°, so kommt es dadurch mit dem anderen Individuum in Parallelstellung. Fig. 13 stellt eine orthogonale Parallelprojection des Zwillings auf seine Längsfläche dar.

Sehr auffallend ist es, dass Übergangsformen zwischen Typus 1 und 2 nicht gefunden wurden, während doch zwischen den Krystallen beider Typen durchaus kein wesentlicher Unterschied besteht, wie das Verhalten unter dem Mikroskop, das jetzt erörtert werden soll, zeigt.

Löst man nämlich einen Krystall vom Typus 1 auf und beobachtet die Wiederausscheidung der Substanz mit Hilfe des Mikroskops, so sieht man dieselben charakteristischen Formen und Erscheinungen, welche man bemerkt, wenn man einen Krystall vom Typus 2 benutzt.

Über das Verhalten unter dem Mikroskop ist weiter Folgendes zu sagen:

Auch beim Hydrojodid finden sich ganz entsprechende rhombische Täfelchen, wie wir dieselben schon beim Hydrobromid benutzt haben, um die Richtung der Mittellinien zu bestimmen. Die betreffende Bestimmung ergiebt hier, dass die erste Mittellinie gegen die positive Richtung der Verticalaxe c etwa um 59° geneigt ist im stumpfen Winkel β, und dass auch hier, wie beim Hydrobromid, der innere Winkel der optischen Axen nicht sehr von 90° verschieden ist.

Ferner finden sich die charakteristisch hemimorphen sechsseitigen Täfelchen, welche auf der Basis liegen und eine Interferenzfigur mit nahezu senkrechtem Axenaustritt zeigen. Im Übrigen variirt der Habitus der mikroskopischen Krystalle hier stärker, als beim Hydrobromid, weil neben Längsfläche,

Basis und Querfläche noch die Schiefendflächen als Auflagerungsflächen vorkommen.

Unter dem Mikroskop sieht man häufig Zwillinge, die sämmtlich dem in Fig. 13 dargestellten Zwilling zu entsprechen scheinen. Beim Hydrobromid wurden dagegen Zwillinge nicht bemerkt.

Cytisinhydrochlorid. $C_{11} H_{14} N_2 O . HCl + H_2 O$.
Einfach chlorwasserstoffsaures Cytisin.

Auskrystallisirt aus Alkohol.

Diese Substanz wurde bereits von Tornquist krystallographisch untersucht und ist von demselben zuerst[1] für monoklin, dann[2] aber für rhombisch gehalten worden. Nun sind aber Hydrobromid und Hydrojodid, wie aus den mitgetheilten Messungen ersichtlich ist, isomorph, und man wird nach den Erfahrungen, die an ähnlichen Halogenverbindungen gemacht sind, fragen, ob auch das entsprechende Hydrochlorid jenen Verbindungen isomorph ist.

Da eine geringe Menge Cytisinhydrochlorid zur Verfügung stand — krystallisirt aus Alkohol von 90°/₀ —, so wurde der Versuch gemacht, auf dem Objectträger Mischkrystalle aus Hydrochlorid und Hydrobromid darzustellen. In der That krystallisirten etwa 3 Theile Hydrobromid und 1 Theil Hydrochlorid zusammen, so dass von dem Chlorid, das durch seine charakteristische Beschaffenheit leicht zu erkennen war, keine Spur mehr zu sehen war. Dieser Versuch macht die Isomorphie des Hydrochlorides mit den beiden anderen Halogenwasserstoffverbindungen sehr wahrscheinlich.

Unter dem Mikroskop wurden ferner mehrere Krystallisationsversuche ausgeführt. Diese führten zu dem Resultat, dass das Hydrochlorid in mehreren verschiedenen Formen krystallisiren kann, die sich optisch durch verschiedene Stärke der Doppelbrechung, in ihrer Zusammensetzung aber wahrscheinlich durch verschiedenen Krystallwassergehalt unterscheiden.

Löst man nämlich von der Substanz etwas in einem Wassertropfen auf dem Objectträger auf, so erhält man eine

---

[1] Ber. 1891. XXIV. S. 257.

[2] Groth, Zeitschr. f. Kryst. Bd. 19 S. 368.

farblose Flüssigkeit, die an der freien Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht wieder erstarrt.

Trocknet man auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine über die ganze Ausdehnung des Tropfens vertheilte krystallische Masse. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint diese Masse bei jeder Drehung gelblich grau gefärbt. Wir wollen sie als Form 1 bezeichnen.

In einzelnen Theilen des Präparats bemerkt man aber auch verhältnissmässig grosse radial angeordnete keulenförmige Gebilde, welche zwischen gekreuzten Nicols lebhaft gefärbt sind. In welchem Verhältniss diese zur Form 1 stehen, konnte nicht entschieden werden.

Die Form 1 geht nun unter dem Mikroskop, indem sie nach dem Erkalten wahrscheinlich an der Luft Wasser aufnimmt, in eine stärker doppelbrechende Form über, die wir als Form 2 bezeichnen wollen. Entweder erfolgt dieser Übergang unmittelbar oder aber mittelbar, indem Form 1 zunächst zerfliesst und dann als Form 2 wieder krystallisirt. Oft tritt diese zweite Krystallisation nicht ohne weiteres ein, sondern die zerflossene Masse bleibt zähflüssig im Zustande einer übersättigten Lösung. In diesem Falle kann man sie durch Berührung mit einem Platindraht, Fingernagel od. dgl. zur Krystallisation veranlassen, doch erstarrt dann nur die nächste Umgebung der Berührungsstelle.

Häufig treten, bevor der Übergang von 1 in 2 beendigt ist, in einzelnen Theilen des Präparates deutlich tetraëderartige Krystalle hervor, welche nach einiger Zeit auch in die Form 2 übergehen.

Es gelang nicht, etwa durch Erwärmen die Form 2 wieder in die Form 1 überzuführen.

Wenn man im Anfange des Versuches das eingetrocknete Präparat noch kurze Zeit auf dem Wasserbade liegen lässt, so treten in der Masse, die wir als Form 1 bezeichnet haben, ziemlich grosse ungefähr gleichseitig dreieckige Platten auf. Bei denselben ist eine Auslöschungsrichtung immer parallel einer der drei Seiten. In diese Richtung fällt immer die Axe der kleineren Elasticität und die Ebene der optischen Axen. Die Ausbildung ist also durchaus hemimorph. Auf dieser dreieckigen Fläche tritt sehr schräg eine optische Axe

aus. Die Interferenzfigur liess auch die Spur der Mittellinie erkennen. Diese dreieckigen Krystallplatten bleiben nicht einheitlich, sondern bekommen Risse und Sprünge und gehen an freier Luft im Laufe einiger Stunden vollständig in die Form 2 über, welche einigermaassen mit den im Winter an Fensterscheiben zu beobachtenden Eisblumen verglichen werden kann. Wenn man sich die betreffende Stelle des Präparates bemerkt hat, kann man den äusseren dreieckigen Umriss der Platte auch nach der Umwandlung noch deutlich erkennen.

Im Exsiccator tritt ohne Erwärmung Krystallisation ein und verläuft im Wesentlichen ebenso wie nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade. Die grossen dreieckigen Tafeln bilden sich gleichfalls und treten deutlich hervor.

Bevor wir weitergehen, stellen wir die Resultate, welche die Untersuchung der einfach sauren Halogenwasserstoffverbindungen des Cytisins ergeben hat, kurz zusammen:

Cyt. $HJ + H_2O$	$a : b : c = 0{,}7768 : 1 : 0{,}7462$;	$\beta = 107°43'$;	$\varphi = 59°$
„ $HBr + H_2O$	$= 0{,}7643 : 1 : 0{,}7397$;	$= 107\ 26$;	$= 61$
„ $HCl + H_2O$[1]	$= 0{,}731 : 1 : 0{,}714$;	$= 107\ 30$;	$= 55$

φ bezeichnet hier den Winkel, den die erste optische Mittellinie mit der positiven Richtung der Verticalaxe c im stumpfen Winkel β bildet.

Alle drei Verbindungen haben ein Molecül Krystallwasser. Bei allen dreien ist die Längsfläche Ebene der optischen Axen; auch die Lage der optischen Axen ist bei allen dreien eine gleichartige. Die eine Axe tritt auf der Basis, die andere auf der Querfläche aus.

Hydrobromid und Hydrojodid sind demnach mit Sicherheit als isomorph anzusehen, und dass das Hydrochlorid diesen beiden Verbindungen krystallographisch höchst ähnlich ist, kann nicht bezweifelt werden. Ob aber das Hydrochlorid gleichfalls monoklin ist — und hemimorph nach der Axe b — oder etwa dem rhombischen System angehört, wie Tornquist nach seiner zweiten Untersuchung angenommen hat, wird wohl nur durch umfangreiche Versuche festgestellt werden können, bei denen besonders auf die Unbeständigkeit der Cytisinhydrochloridkrystalle Rücksicht zu nehmen ist, sowie

[1] Nach Tornquist, Ber. 1891. XXIV. S. 257.

auf die oben constatirte Fähigkeit dieser Verbindung, in verschiedenen durch ihren Wassergehalt unterschiedenen Formen zu krystallisiren.

Cytisin-d-tartarat. $C_{11}H_{14}N_2O.(CH.OH.COOH)_2 + 2H_2O$.
Rechtsweinsaures Cytisin. („Archiv der Pharmacie“ 1894. Heft 3.)

Krystallisirt aus Wasser.

Krystallsystem: Monoklin; die Krystalle sind nach der Axe b hemimorph (Fig. 14).

Beobachtete Formen:

$$a = \infty P \infty = (100)$$
$$c = 0P = (001)$$
$$q = P\infty = (011)$$
$$p = P = (\bar{1}11)$$
$$m = \infty P = (110)$$

Aus den Winkeln:

$$a : c = 100 : 001 = 85^0 41'$$
$$c : q = 001 : 011 = 60\ 41$$
$$q : p = 011 : \bar{1}11 = 44\ 28\tfrac{1}{2}$$

wurde berechnet

$$a : b : c = 0{,}9221 : 1 : 1{,}7857$$
$$\beta = (180^0 - 85^0 41') = 94^0 19'$$

	Gemessen	Berechnet
a : c = 100 : 001 =	85° 41′	+
c : p = 001 : Ī11 =	71 59	71° 59′
c : q = 001 : 011 =	60 41	+
q : q = 011 : 01Ī =	58 44	58 38
c : p = 001 : 11Ī =	108 4	108 1
a : q = 100 : 011 =	87 26	87 53
q : p = 011 : Ī11 =	44 28½	+
p : a = Ī11 : Ī00 =	47 41	47 38
q : m = 011 : 110 =	51 42	51 48
p : m = Ī11 : 110 =	93 11	93 23

Die Längsfläche ist Ebene der optischen Axen. Die eine Axe tritt auf der Basis ziemlich geneigt aus. Mittlerer Brechungsquotient = ca. 1,53.

Die Krystalle sind vollständig farblos und durchsichtig. Der Habitus derselben ist tafelig nach der Basis c = (001). Fast alle Individuen sind in der Richtung der Queraxe etwas verlängert (vergl. Fig. 14). Länge nicht über 4 mm.

Die sehr schwankenden Winkelwerte schienen auf das rhombische System zu deuten.

In einem Falle konnte der Winkel von einer Fläche dieses Prismas zu einer kleinen, am Ende des letzteren aufgesetzten Domenfläche — also etwa 001 : 011, indem wir die Ebene der optischen Axen als (010) ansehen — mit einiger Sicherheit gemessen werden. Derselbe war = 65° 33'.

Die Reflexe waren derartig, dass man hoffen darf, unter einer grösseren Menge Material, als mir zur Verfügung stand, wenigstens den einen oder anderen messbaren Krystall zu finden. Man wird dann auch entscheiden können, ob diese Krystalle monoklin oder rhombisch sind; eins von diesen beiden Systemen ist wahrscheinlich.

Aus dieser vorläufigen Untersuchung geht jedenfalls mit Bestimmtheit hervor, dass das linksweinsaure von dem rechtsweinsauren Cytisin krystallographisch verschieden ist und dass diese Verschiedenheit sich nicht nur auf Enantiomorphie beschränkt.

Es wird dies noch bestätigt durch Krystallisationen, die man auf dem Objectträger unter dem Mikroskop vornehmen kann: Beim linksweinsauren Salz wurden unter dem Mikroskop fast nur sehr kleine oder aber verhältnissmässig lange, sehr dünne Krystalle gefunden, während grosse, gut ausgebildete Individuen, wie sie beim rechtsweinsauren Cytisin leicht zu erhalten sind, hier in keinem Falle bemerkt wurden.

Dass derartige wesentliche krystallographische Unterschiede bei solchen Salzen, die durch Combination von optisch activen Basen mit optisch activen Säuren gebildet sind, gewöhnlich bestehen, geht aus der chemischen Literatur zur Genüge hervor. Diese Unterschiede erstrecken sich nicht nur auf die Krystallform, sondern auch auf die Löslichkeit, Krystallisationsfähigkeit u. s. w. — eine Thatsache, von der man in der Chemie schon mehrfach Gebrauch gemacht hat, wenn es sich darum handelte, ein Gemenge von entgegengesetzt drehenden optisch activen Modificationen zu trennen.

Welcher Art indess die Gesetzmässigkeit ist, welche Stereochemie und Krystallographie derartiger Salze verbindet, lässt sich vorläufig noch nicht überblicken.

Methylcytisinplatinchlorid. $C_{12}H_{16}N_2O.H_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$.
(A. Partheil, Hab.-Schr. S. 31.)

Aus Wasser krystallisirt.

Erhitzt man das Salz, so schmilzt dasselbe nicht, sondern zersetzt sich.

Krystallsystem: Monoklin; die Krystalle sind hemimorph nach der Axe b.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= \infty P\infty = (100) \\ b &= \infty P\infty = (010) \\ c &= 0P = (001) \\ s &= P\infty = (\bar{1}01) \\ m &= \infty P = (110) \\ o &= P\infty = (011) \end{aligned}$$

Aus den Winkeln:

$$\begin{aligned} b : m &= 0\bar{1}0 : 1\bar{1}0 = 43^\circ\ 9' \\ a : c &= 100 : 001 = 86\ 53\tfrac{1}{2} \\ s : a &= \bar{1}01 : \bar{1}00 = 46\ \ 4 \end{aligned}$$

wurde das Axenverhältniss berechnet:

$$a : b : c = 1,0683 : 1 : 1,0416$$
$$\beta = (180^\circ - 86^\circ 53\tfrac{1}{2}') = 93^\circ 6\tfrac{1}{2}'$$

	Gemessen	Berechnet
a : c = 100 : 001	= 86° 53½′	+
c : s = 001 : $\bar{1}$01	= 47 7	47° 3′
s : a = $\bar{1}$01 : $\bar{1}$00	= 46 4	+
a : m = 100 : 1$\bar{1}$0	= 46 31	46 51
m : b = 1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0	= 43 9	+
a : b = 100 : 010	= 90 20	90 —

In der Zone [a m b] liegen vicinale Flächen. Die Bilder dieser Flächen waren von denen der Hauptflächen nicht sicher zu unterscheiden, desshalb wurde bei der Messung stets das hellste Bild berücksichtigt. Dadurch werden grössere Schwankungen in den Winkelwerthen dieser Zone erklärlich.

Die Prismenflächen m geben nur lichtschwache und undeutliche Reflexe. Die Klinodomenflächen o geben keine messbaren Reflexe.

Von den Flächen des Verticalprismas m sind nur die beiden auf der linken Seite des Krystalls befindlichen 1$\bar{1}$0 und $\bar{1}\bar{1}$0 entwickelt, die beiden anderen Flächen 110 und $\bar{1}$10 fehlen an allen beobachteten Krystallen dieser Substanz.

Von den Flächen des Klinodomas o sind nur die beiden 011 und 01$\bar{1}$ entwickelt, welche auf der rechten Seite des Krystalls liegen. Auch hievon wurde keine Ausnahme beobachtet. Die Krystalle sind desshalb als hemimorph nach der Axe b aufzufassen.

Die Krystalle sind rothbraun und undurchsichtig; desshalb ist eine Untersuchung im Polarisationsapparat nicht ausführbar. Die Querfläche a, die Längsfläche b und die Basis c herrschen stark vor. Dadurch wird der Habitus der Krystalle würfelförmig oder, da manche Individuen in der Richtung der Orthodiagonale etwas verlängert sind, kurzprismatisch. Die Flächen s sind immer merklich breiter als die Flächen m und o, wodurch eine vorläufige Orientirung der Krystalle erleichtert wird.

Zwillingsbildung oder irgend welche Verwachsung verschiedener Individuen wurde nicht bemerkt.

Löst man etwas Substanz auf dem Objectträger in salzsäurehaltigem heissem Wasser, so sieht man unter dem Mikroskop nach einiger Zeit die Ausscheidung von kleinen hellgelben durchsichtigen Krystallen, die den mit dem Goniometer gemessenen Krystallen in Bezug auf Habitus durchaus ähnlich sind. Sie liegen auf der Basis oder Querfläche und zeigen demgemäss gerade Auslöschung.

Diese zuletzt untersuchte Cytisinverbindung steht krystallographisch sowohl als chemisch den übrigen hier untersuchten Cytisinsalzen ziemlich fern. In chemischer Beziehung unterscheidet sie sich von den letzteren vor allem dadurch, dass in dem Cytisin selbst ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt ist. Die Einführung der Methylgruppe hat beim Cytisin sehr bedeutende Änderung in der Krystallisationsfähigkeit der Salze im Gefolge. Die einfach methylirten Cytisinverbindungen sind, wie aus den Angaben der oben citirten Autoren hervorgeht und wie Partheil aus seiner diesbezüglichen Erfahrung bestätigte, grösstentheils zerfliesslich und viel schwerer in Krystallform zu erhalten als die eigentlichen Cytisinverbindungen. Die Dimethylcytisinverbindungen zeigen kaum noch Neigung zur Bildung von Krystallen, doch liefert das Dimethylcytisin noch mit Gold und Platin krystallisirbare Doppelsalze. Vom Trimethylcytisin

zeigte sogar das Platindoppelsalz amorphe Beschaffenheit (PARTHEIL S. 37).

Dass die Einführung von Methyl gewöhnlich eine starke Änderung der Krystallform bedingt, bemerkt schon GROTH (POGGEND. Ann. 141. S. 38).

Zusammenstellung.

			a:b:c	β
Cytisin-Hydrochlorid	$C_{11}H_{14}N_2O.HCl$	$+ H_2O$	0,731 :1:0,714	107°30′
„ -Hydrobromid	$.HBr$	$+ H_2O$	0,7643:1:0,7397	107 26
„ -Hydrojodid	$.HJ$	$+ H_2O$	0,7768:1:0,7462	107 43
„ -Nitrat	$.HNO_3$	$+ H_2O$	0,8049:1:0,7258	111 56
„ -d-Tartarat	$.C_4O_6H_6$	$+2H_2O$	0,9221:1:1,7857 oder (0,9221:1:0,8929)	94 19
Methylcytisin-platinchlorid	$C_{11}H_{13}N_2O.CH_3.2HCl.PtCl_4$	$+2\frac{1}{2}H_2O$	1,0683:1:1,0416	93 6½

Diese Cytisinverbindungen sind ohne Ausnahme monoklin und hemimorph nach der Axe b.

Für die ersten fünf Verbindungen fällt die Ebene der optischen Axen mit der Längsfläche zusammen, indem auf Basis und Querfläche je eine optische Axe austritt. Für die sechste Verbindung ist die Lage der optischen Axen noch unbekannt.

Im Jahre 1870 hat GROTH in einem Aufsatze „über die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution bei einigen organischen Verbindungen" zuerst den Ausdruck Morphotropie gebraucht. Er bezeichnet damit „die gesetzmässige Änderung einer Krystallform durch den Wasserstoff substituirenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe".

Wir fassen den Begriff Morphotropie etwas weiter und verstehen darunter „die gesetzmässige Änderung einer Krystallform, welche durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Verbindung hervorgerufen wird". Naturgemäss kommen hier nur verhältnissmässig geringe Änderungen der chemischen Zusammensetzung in Betracht, weil anderenfalls die Änderungen der Krystallform so bedeutend sind, dass es nicht möglich ist, die Gesetzmässigkeit dieser Änderungen zu erkennen.

Indem wir im Übrigen auf die citirte Abhandlung von Groth verweisen und die dort gewählte Bezeichnungsweise beibehalten, können wir die soeben zusammengestellten Verbindungen als eine morphotrope Reihe bezeichnen, die jetzt freilich noch unvollständig ist, die aber wohl in nicht allzu ferner Zeit vervollständigt werden wird.

Wir sehen, dass die ersten von uns untersuchten Cytisinverbindungen sämmtlich durch Anlagerung von einem Molecül Säure an ein Molecül Base entstanden sind, dass man also nur eine Atomgruppe, nämlich das Säuremolecül, gegen eine andere Atomgruppe — Säuremolecül — auszutauschen braucht, um eine Verbindung in die andere überzuführen. Sind die Säuremolecüle chemisch nahe verwandt, wie es bei den Halogenen der Fall ist, so sind auch die Verbindungen chemisch und krystallographisch nahe verwandt, sie sind isomorph. Sind die Säuremolecüle chemisch nicht verwandt, so können die Verbindungen, da ihr Molecül recht complicirt ist, Krystallographisch immer noch in einem gewissen Grade verwandt sein. So steht hier das Nitrat zu den Haloidverbindungen im Verhältniss der Morphotropie.

Das krystallographische Verhältniss dieser Verbindungen zur freien Base ist leider noch nicht festzustellen, da es bis jetzt nicht möglich gewesen ist, messbare Krystalle der freien Base zu erhalten. Von vornherein wird man annehmen, dass die Krystallform der freien Base in naher Beziehung zu den hier beobachteten Formen steht, indess erscheint dies doch fraglich, wenn man beachtet, dass die freie Base bei der Analyse wasserfrei befunden ist, während die hier zusammengestellten Salze sämmtlich Krystallwasser enthalten.

Da Partheil (Hab. Schr. S. 17) übrigens durch Zusatz von absolutem Alkohol und Überschichten mit Äther das Cytisinhydrobromid auch in wasserfreien Krystallen erhalten hat, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch das Hydrochlorid in einer seiner verschiedenen Formen wasserfrei ist, dass vielleicht auch vom Hydrojodid eine wasserfreie Form existenzfähig ist. Diese wasserfreien Formen werden dann voraussichtlich der wasserfreien Base krystallographisch näher stehen, als die wasserhaltigen Formen der Salze.

Da das Cytisin eine zweisäurige Base ist, so vermag dasselbe auch noch eine Reihe von zweifach sauren Salzen zu bilden.

Von den Gliedern dieser Reihe ist nur das zweifach salzsaure Cytisin ($C_{11}H_{14}N_2O . 2HCl + 3H_2O$) krystallographisch untersucht durch Tornquist. Sein Material ist indess nicht für goniometrische Messung tauglich gewesen, und so hat derselbe nur durch optische Untersuchung die Substanz dem monoklinen System zuweisen können. Tornquist hat nämlich horizontale Dispersion beobachtet. Der Krystallwassergehalt dieser Verbindung ist schwierig zu bestimmen, weil durch Erwärmen leicht ein Molecül Salzsäure ausgetrieben wird. Die Verbindung enthält 2½ Molecüle Wasser nach Magalhaes, 3 Molecüle Wasser nach Partheil. Andere Säuren als die Salzsäure scheinen zur Darstellung von Salzen dieser zweifach sauren Reihe noch nicht benutzt worden zu sein.

Von den Cytisinverbindungen, die in der vorliegenden Abhandlung krystallographisch beschrieben sind, gehört das Methylcytisinplatinchlorid zu der Reihe der zweifach sauren Salze. Es fällt auf, dass auch dieses Salz 2½ Molecüle Krystallwasser enthält. Tornquist hat beim zweifach salzsauren Cytisin gefunden, dass die Ebene der optischen Axen senkrecht auf der Längsfläche steht. Eine unter dem Mikroskop auf der Basis oder Querfläche beim Platindoppelsalz sichtbare Interferenzfigur war leider zu undeutlich, um mit Sicherheit die Vermuthung bestätigen zu können, dass auch bei diesem Platindoppelsalz die Ebene der optischen Axen ähnlich liegt.

Da das Cytisin eine grosse Reihe von krystallisirbaren Salzen liefert, da es ferner Doppelsalze bildet, z. B. mit Platin-, Gold-, sowie Zinkchlorid, da es endlich auch andere krystallisirbare Abkömmlinge liefert, wenn ein Theil des Wasserstoffs der Base durch irgend welche Atome oder Atomgruppen substituirt wird (Dibromcytisinhydrobromid, Nitrosocytisin etc.), so werden sich gewiss mit Hilfe dieser Verbindungen im Laufe der Zeit krystallographisch wichtige morphotrope Reihen aufstellen lassen; um so mehr, da es voraussichtlich gelingen wird, sowohl die inactive, als auch

die rechtsdrehende Modification des Cytisins darzustellen und für die Bildung von Salzen zu benutzen.

Einer derartigen Vervollständigung dieser Untersuchungen steht vorläufig noch die Schwierigkeit entgegen, für krystallographische Messungen brauchbares Material zu erhalten. Diese Schwierigkeit ist besonders desshalb gross, weil man wegen der starken Löslichkeit dieser Verbindungen mit verhältnissmässig grossen Mengen dieses sehr kostspieligen Materials arbeiten muss, wenn man mit Aussicht auf Erfolg Krystalle züchten will.

Trimethyl-Allyl-Ammoniumplatinchlorid. $(N(CH_3)_3 . C_3H_5 . Cl)_2 PtCl_4$.
(Partheil, Diss. S. 15.)

Aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

Bei 215° unter Zersetzung schmelzend.

Krystallsystem: Regulär.

Beobachtete Formen: Oktaëder.

Die Krystalle sind gelbroth und durchsichtig. Grösse der einzelnen Individuen etwa 3 mm. Gewöhnlich sind deren mehrere zu einem unregelmässigen Aggregat verwachsen. Zwillinge sind nicht bemerkt worden.

Optisch verhalten sich die Krystalle isotrop. Physikalisch unterscheiden sich die acht Oktaëderflächen an diesen Krystallen mehr oder weniger. Einige sind rauh, andere glatt. Indess gelang es nicht, eine hier geltende Gesetzmässigkeit zu finden, die etwa auf Hemiëdrie oder Tetartoëdrie hingewiesen hätte.

Löst man die Substanz in salzsäurehaltigem heissen Wasser und lässt einen Tropfen dieser Lösung auf dem Objectträger verdunsten, so sieht man unter dem Mikroskop ein Gewirr von schwertförmigen Wachsthumsformen entstehen; daneben aber findet man oktaëdrische Einzelkrystalle. Auch unter dem Mikroskop verhält sich die Substanz durchaus einfachbrechend.

Zu bemerken ist bei diesem Doppelsalz der sichtlich bedeutende Einfluss des Platingehaltes auf Beständigkeit und Form der Krystalle: Das Trimethyl-Allyl-Ammoniumchlorid ist an und für sich zerfliesslich, durch Vereinigung mit Platinchlorid bildet es aber ein nicht zerfliessliches Doppelsalz.

Dieser Fall ist nicht etwa vereinzelt, man hat im Gegentheil sehr häufig beobachtet, dass das Platinchlorid mit zerfliesslichen Verbindungen feste Doppelsalze liefert. Auch die Form der Krystalle — Oktaëder — ist gerade bei Platindoppelsalzen nicht selten.

Nach Le Bel [1] befinden sich unter derartigen Ammoniumplatinchloriddoppelsalzen solche, welche reguläre Krystallform mit einer allerdings schwachen Doppelbrechung vereinigen.

Trimethyl-Trimethindibromid-Ammoniumplatinchlorid. $[N(CH_3)_3 . C_3H_3Br_2 . Cl]_2 PtCl_4$.

(Partheil, Diss. S. 27.)

Aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt; leicht in warmem Wasser, schwierig in kaltem Wasser löslich.

Der Schmelzpunkt 232° ist zugleich Zersetzungstemperatur.

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Formen:

$$
\begin{aligned}
o &= P = (111)\\
p &= 2P = (221)\\
q &= \tfrac{2}{3}P = (223)\\
r &= 2P\breve{\infty} = (021)\\
s &= 4P\breve{\infty} = (041)\\
t &= 4P\bar{\infty} = (401)\\
c &= 0P = (001)\\
m &= \infty P = (110)
\end{aligned}
$$

Aus den Winkeln:

$$
\begin{aligned}
c : r &= 001 : 0\bar{2}1 = 51°50'\\
c : o &= 001 : 1\bar{1}1 = 54\ 55
\end{aligned}
$$

wurde das Axenverhältniss berechnet:

$$a : b : c = 0{,}4994 : 1 : 0{,}6362$$

	Gemessen	Berechnet
c : r = 001 : 021 =	51° 50′	+
c : s = 001 : 041 =	68 26	68° 33′
c : q = 001 : 223 =	43 25	43 39
c : o = 001 : 111 =	54 54	+
c : p = 001 : 221 =	70 10	70 39
c : t = 001 : 041 =	79 20	78 54
r : o = 021 : 111 =	50 26	50 1
c : m = 001 : 110 =	89 50	90 —
o : r = $\bar{1}1\bar{1}$: 021 =	94 50	93 53
o : s = $\bar{1}1\bar{1}$: 041 =	83 23	82 36

[1] Compt. rend. hebd. 110, S. 144.

Ein bestimmter Habitus war an den vorliegenden Krystallen nicht ausgeprägt, man könnte die meisten vielleicht als tafelig nach der Basis c = (001) bezeichnen. Die Krystalle waren gewöhnlich hellrot gefärbt, einige waren auffällig dunkler roth. Die Länge der beobachteten Krystalle betrug höchstens 3—4 mm.

Der Symmetrie entsprechend müsste jeder Krystall 42 Flächen haben. In Wirklichkeit wurden aber immer viel weniger Flächen gefunden.

Die Flächen waren häufig gestreift und gaben dann undeutliche breite Bilder. Überhaupt liessen die Reflexe viel zu wünschen übrig.

Während im Allgemeinen die Krystalle wenig durchsichtig und für die optische Untersuchung nicht geeignet waren, fanden sich einige dünne Täfelchen, welche im Polarisationsapparat den Austritt der einen optischen Axe zeigten. Diese Individuen waren tafelig nach (110); die Ebene der optischen Axen fällt nach dieser Interferenzfigur mit der Ebene der krystallographischen Axen a und b zusammen.

Lässt man einen Tropfen der heissen salzsäurehaltigen wässerigen Lösung der Substanz auf dem Objectträger verdunsten, so sieht man mit Hilfe des Mikroskops, dass sich schwach gelbliche, beinahe farblose, doppelbrechende Einzelkrystalle ausscheiden. Deutlich hemimorphe Formen treten unter denselben nicht hervor. Häufig finden sich sechsseitig umgrenzte Individuen (vgl. Fig. 17), bei denen die Ebene der optischen Axen die in der Figur bezeichnete Lage hat. Diese Individuen lassen nämlich im convergenten Licht eine Interferenzfigur entstehen, in welcher der Austritt einer der beiden optischen Axen zu beobachten ist. Viele der mikroskopischen Krystalle waren lang und dünn — grashalmartig.

Trimethyl-Monochloroxypropyl-Ammoniumgoldchlorid. $N(CH_3)_3 . C_3H_5OHCl . Cl . AuCl_3$.

(Partheil, Diss. S. 60.)

Umkrystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser.

In Wasser, besonders in heissem, ziemlich leicht löslich.

Schmelzpunkt 162°.

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Formen:

$$
\begin{aligned}
a &= \infty P\infty = (100) \\
b &= \infty P\breve{\infty} = (010) \\
c &= 0P = (001) \\
m &= \infty P = (110) \\
p &= P = (111)
\end{aligned}
$$

Aus den Winkeln:

$$m : m = 110 : 1\bar{1}0 = 84^\circ 49'$$
$$p : p = \bar{1}1\bar{1} : 1\bar{1}\bar{1} = 101\ 19\tfrac{1}{2}$$

wurde das Axenverhältniss berechnet:

$$a : b : c = 0{,}9134 : 1 : 1{,}2200$$

		Gemessen	Berechnet
m : a	= 110 : 100 =	42° 26′	42° 25′
a : m	= 100 : 1$\bar{1}$0 =	42 23	„
m : b	= 1$\bar{1}$0 : 0$\bar{1}$0 =	47 28	47 35
m : m	= 110 : 1$\bar{1}$0 =	84 49	+
c : p	= 00$\bar{1}$: 1$\bar{1}$$\bar{1}$ =	50 39	50 40
p : m	= 1$\bar{1}$$\bar{1}$: 1$\bar{1}$0 =	39 17	39 20
m : c	= 1$\bar{1}$0 : 001 =	89 44	90 —
c : m	= 001 : $\bar{1}$10 =	90 3	„
m : p	= $\bar{1}$10 : $\bar{1}$1$\bar{1}$ =	39 35	39 20
p : c	= $\bar{1}$1$\bar{1}$: 00$\bar{1}$ =	50 39	50 40
p : p	= $\bar{1}$1$\bar{1}$: 1$\bar{1}$$\bar{1}$ =	101 19½	+
b : p	= 010 : 11$\bar{1}$ =	58 44	58 34
p : p	= 11$\bar{1}$: 1$\bar{1}$$\bar{1}$ =	62 34	62 52
p : b	= 1$\bar{1}$$\bar{1}$: 0$\bar{1}$0 =	58 39	58 34

Der Habitus der Krystalle ist tafelig durch vorwiegende Entwickelung der Längsfläche b. Ausser den drei Pinakoiden a, b und c findet sich auch das Prisma m und die Pyramide p. Diese Pyramide war niemals mit allen acht Flächen gleichzeitig ausgebildet, sondern häufig waren nur zwei Flächen gut entwickelt, doch war das Material nicht derartig, dass man in dieser Beziehung eine etwa vorhandene Gesetzmässigkeit hätte feststellen können. Die Pyramide p ist in Fig. 16 nicht dargestellt. Die betreffenden Flächen würden die von Längsfläche b Basis c und Prisma m gebildeten acht Ecken abstumpfen. Der Habitus der Krystalle wird durch diese Flächen nicht verändert, weil dieselben immer verhältnissmässig klein sind.

Auf Längsfläche und Basis zeigt sich gerade Auslöschung, wie es das rhombische System verlangt.

Eine grössere Zahl von anderen Ammoniumderivaten ist bereits krystallographisch untersucht z. B. von TOPSÖE[1].

Dicodeïn-Äthylenbromid. $(C_{18}H_{21}NO_3)_2 . (CH_2Br)_2 + 4H_2O$. (Dargestellt von Dr. GÖHLICH, dem ich auch das Material verdanke. Die Resultate der chemischen Analyse sind veröffentlicht im Archiv der Pharmacie. Jahrgang 1894. Heft 2.)

Aus Wasser krystallisirt.

Krystallsystem: rhombisch.

Beobachtete Formen:

$$m = \infty P = (110)$$
$$t = P\breve{\infty} = (011)$$
$$s = \tfrac{1}{2}P\breve{\infty} = (012)$$
$$r = P\bar{\infty} = (101)$$

Aus den Winkeln:

$$t : t = 0\bar{1}1 : 011 = 79^\circ 20'$$
$$m : m = 1\bar{1}0 : 110 = 87\ 40$$

wurde das Axenverhältniss berechnet:

$$a : b : c = 0{,}9601 : 1 : 0{,}8292$$

	Gemessen	Berechnet
$t : t = 0\bar{1}1 : 011$	$= 79^\circ 20'$	+
$m : m = 1\bar{1}0 : 110$	$= 87\ 40$	+
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$= 92\ 20$	$92^\circ 20'$
$m : t = 1\bar{1}0 : 0\bar{1}1$	$= 63\ 45$	63 46
$s : m = 012 : \bar{1}10$	$= 74\ 25$	74 37
$s : s = 0\bar{1}2 : 012$	$= 45\ 33$	45 2

Der Habitus der Krystalle ist prismatisch durch vorherrschende Entwickelung des Verticalprismas m. Die Krystalle sind in der Richtung der Axe c stark verlängert. Die Länge der so entstehenden Prismen beträgt häufig 10 mm und darüber, während der Querschnitt dieser Prismen nur etwa 1 : 1½ mm beträgt. Die Brachydomenflächen s und t sind daher stets nur klein und fehlen oft ganz. Das Makrodoma r ist selten angedeutet und war nicht zu messen.

Die Substanz zeigt Neigung zur Bildung vicinaler Flächen, wodurch die Brauchbarkeit der besonders in der Prismenzone gewöhnlich guten Reflexe häufig beeinträchtigt wird.

Weil die Substanz in Lösung optisch activ ist, so muss man gewendete Krystallform erwarten, dieselbe ist jedoch

[1] GROTH, Zeitschr. f. Kryst. 8. S. 284.

goniometrisch nicht nachzuweisen, weil die Krystalle zu flächenarm sind. Veränderung der Krystalle an der Luft wurde nicht bemerkt; dieselben sind ziemlich spröde und zerbrechlich.

Die Prismenflächen zeigen gerade Auslöschung.

Krystallisationsversuche unter dem Mikroskop machten es wahrscheinlich, dass die Axe c zugleich erste Mittellinie und Richtung der grössten optischen Elasticität ist, und dass a c Ebene der optischen Axen ist. Die Doppelbrechung ist also negativ.

Das Codeïn mit seinen zahlreichen Derivaten[1] steht krystallographisch dem Morphin und seinen Salzen sehr nahe, weil das Codeïn, seiner chemischen Constitution gemäss, als Monomethylmorphin anzusehen ist. Es lohnt sich jedoch nur dann, eine genauere Vergleichung dieser Verbindungen vorzunehmen, wenn eine grössere Menge Material verfügbar ist.

Krystallographisch untersucht sind nach Rammelsberg[2] bis jetzt nur:

1. Codeïn, wasserfrei, rhombisch,
2. „ wasserhaltig, „
3. „ schwefelsaures ohne Wasser, rhombisch.
4. Morphin[3], wasserhaltig, rhombisch,
5. „ schwefelsaures + 7 aq., rhombisch.

Morphin und Codeïn sind beide optisch activ und zwar sind sie linksdrehend.

Es mag darauf hingewiesen werden, dass Miller für die wasserhaltige Form des Codeïn fast genau dasselbe Axenverhältniss angiebt, welches wir für das Dicodeïn-Äthylenbromid gefunden haben. Nach Miller ist a : b : c = 0,9601 : 1 : 0,8277, Ebene der optischen Axen b c, Mittellinie c, Charakter der Doppelbrechung negativ.

---

[1] W. Göhlich, Beiträge zur Kenntniss des Codeïns. Archiv der Pharmacie 1893.

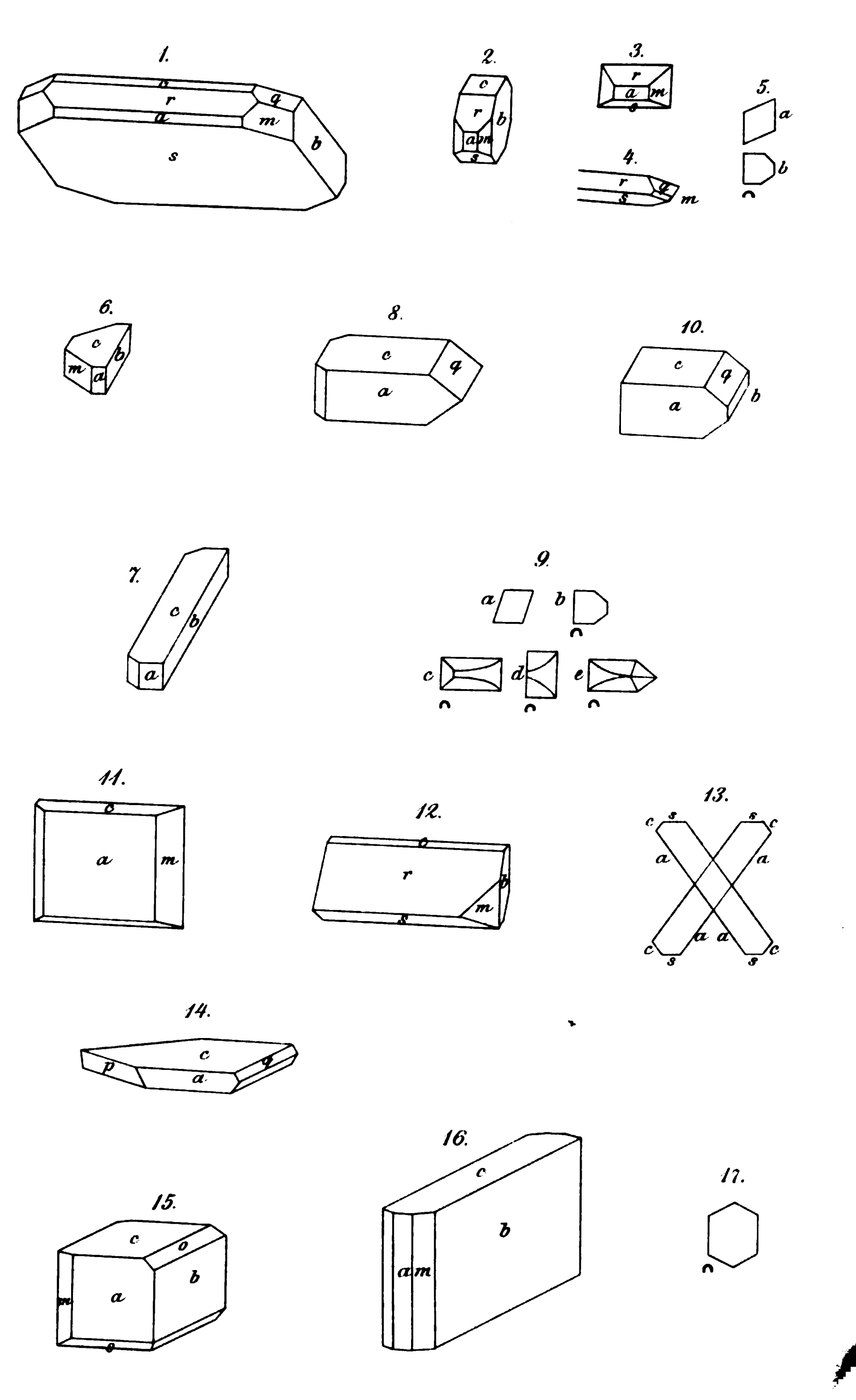
[2] Rammelsberg, Handbuch. Leipzig 1882. II. 245, 358.

[3] Schwefelsaures Morphin enthält gewöhnlich 5 aq., ebensoviel das schwefelsaure Codëin. E. Schmidt, Lehrbuch 1890. II. S. 1222 u. 1214.

Erklärung der Tafel.

Fig. 1, 2, 3, 4. Krystalle von Ulexinnitrat.
„ 5 a u. b. Desgleichen, mikroskopische Krystalle.
„ 6, 7, 8. Krystalle von Ulexinhydrobromid.
„ 9 a—e. Mikroskopische Formen derselben Substanz.
„ 10. Cytisinhydrobromid.
„ 11 u. 12. Cytisinhydrojodid.
„ 13. Zwilling dieser Substanz in orthogonaler Parallelprojection auf seine Längsfläche.
„ 14. Rechtsweinsaures Cytisin.
„ 15. Methylcytisinplatinchlorid.
„ 16. Trimethyl-Monochloroxypropyl-Ammoniumgoldchlorid.
„ 17. Mikroskopische Form von Trimethyl-Trimethin-Ammoniumplatinchlorid.

Mineralog. Institut der Universität Marburg.


1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
11.
12.
13.
14.
15.
16.
17.


CARL GRÜNINGER, STUTTGART.

